

UNIVERSITE DE PERPIGNAN

Habilitation à Diriger les Recherches

Présentée par
Laurent Fulcheri

Synthèse des Travaux de Recherche

**Nanostructures de Carbone
par Plasma**

TABLE DES MATIERES

1	Avant propos	7
2	Curriculum Vitae	11
2.1	Etat Civil	11
2.2	Etudes, diplômes	11
2.3	Activités Professionnelles	11
2.4	Activités d'enseignement et d'encadrement	12
2.4.1	Activités d'Enseignement	12
2.4.2	Direction de thèses	12
2.4.3	Rapporteur de thèses (<i>first opponent</i>)	13
2.4.4	Examineur de thèses	13
2.4.5	Encadrement de stagiaires post-doctoraux	13
2.4.6	Encadrement de stagiaires de DEA	13
2.4.7	Encadrement d'autres Stagiaires	14
2.5	Nombre de publications	14
3	Synthèse des travaux de recherche	17
3.1	Introduction	17
3.2	Le contexte	17
3.2.1	Le contexte environnemental	17
3.2.2	L'industrie du noir de carbone	18
3.2.3	La découverte des Fullerènes et des nanotubes de carbone	18
3.3	Noirs de carbone	20
3.3.1	Etat de l'art	20
3.3.2	Mécanismes de formation des noirs de carbone	21
3.3.3	Synthèse de noirs de carbone par plasma	23
3.3.3.1	La technologie triphasée	23
3.3.3.2	Conditions opératoires	25
3.3.3.3	Caractérisation des produits	27
3.3.3.4	Synthèse des résultats	28
3.3.3.5	Analyse par microscopie électronique	29
3.3.3.6	Evaluation du procédé plasma	34
3.3.4	Références bibliographiques	36
3.4	Fullerènes	37
3.4.1	Etat de l'art	37
3.4.2	Synthèse de fullerènes par plasma	39
3.4.3	Références bibliographiques	43
3.5	Nanotubes	45
3.5.1	Etat de l'art	45
3.5.2	Synthèse de nanotubes par plasma	47
3.5.3	Typologie des structures obtenues	50
3.5.3.1	Nanostructures de type « noir de carbone »	50
3.5.3.2	Nanotubes (nanofibres) de type « bambou »	51
3.5.3.3	Nanotubes (nanofibres) de type « collier de perles »	56
3.5.3.4	Tentative d'évaluation quantitative	62
3.5.3.5	Nanotubes mono-feuillets	63
3.5.3.6	Autres curiosités	65
3.5.4	Références bibliographiques	68
3.6	Modélisation MHD (Magneto-Hydro-Dynamique)	69
3.6.1	Arcs triphasés « libres » : influence mutuelle des arcs	69

3.6.2	Craquage d'un hydrocarbure et rayonnement des particules.....	79
3.6.3	Résultats.....	87
3.6.4	Références bibliographiques.....	89
3.7	Mesures et diagnostics	92
3.7.1	Bilans de puissances.....	92
3.7.2	Analyse du mouvement des arcs par caméra rapide	93
3.7.3	Analyse des gaz par chromatographie.....	93
3.7.4	Mesures de températures	94
3.7.4.1	Pyromètre optique monochromatique (MoP)	94
3.7.4.2	Pyromètre optique multi-longueurs d'onde (MWP).....	94
3.7.4.3	Mesure de températures dans l'écoulement.....	95
3.7.4.4	Mesures par spectroscopie d'émission.....	95
3.7.5	Références bibliographiques.....	96
4	Publications	99
4.1	Publications dans des revues avec comité de lecture.....	99
4.2	Conférences invité	99
4.3	Congrès avec actes.....	100
4.4	Brevets	102
5	Annexe	103

A mon ami Yvan Schwob, à ses yeux pétillants et à sa passion toujours intacte

1 Avant propos

Ce mémoire présente une synthèse des travaux de recherche que j'ai menés depuis plus de 10 ans sur la production de nanostructures de carbone par plasma. La rédaction de ce mémoire est pour moi l'occasion de faire un bilan sur une période de ma vie qui est indissociable d'Odeillo, période que je regarde et que j'évoque avec émotion.

Ces travaux sont issus de recherches auxquelles ont participé de très nombreuses personnes à qui je tiens ici à rendre hommage.

Dans cette évocation historique, Yvan Schwob, Gilles Flamant, Frédéric Fabry et Jean-Yves Peroy occupent une place particulière. Je me souviens de ce jour de Décembre 1991 où Yvan Schwob m'a pour la première fois parlé de ces nouvelles molécules « fabuleuses », constituées de carbone pur organisé en forme de cage. Je me souviens de la discussion avec Gilles Flamant qui a suivi quelques semaines plus tard, discussion dans laquelle je demandais à Gilles s'il était possible de réaliser quelques expérimentations préliminaires sur le réacteur triphasé d'Odeillo. Sa réponse fut immédiate et en suivit un premier voyage à Odeillo en Mars 1992 qui a marqué le début de ces recherches.

Eusebiu Grivei, Thomas Gruenberger, Jose Gonzalez-Aguilar, Benjamin Ravary, Bruno Variot, Isabel Dème, Jean-Marie Badie et Bernard Granier viennent ensuite. Leur contribution à ces recherches a été essentielle et les travaux présentés dans ce mémoire, loin de représenter des travaux personnels, sont les résultats de toute une équipe avec qui j'ai eu, et pour certains j'ai encore, beaucoup de plaisir à travailler.

Je tiens enfin à exprimer toute mon estime et ma profonde gratitude à Nicolas Probst. Sa confiance, sa détermination et ses compétences ont tout simplement permis à ces recherches d'exister en leur ouvrant des perspectives d'application industrielles qui apparaissent aujourd'hui très prometteuses



Figure 1 : Un travail d'équipe

II

CURRICULUM VITAE

2 Curriculum Vitae

2.1 Etat Civil

FULCHERI Laurent

Né le 15/12/1960 à Sospel (Alpes-Maritimes)

Marié, 3 enfants

Adresse personnelle 56, traverse du Rougon
06370 Mouans-Sartoux
Tel : 04 93 75 80 31

Adresse professionnelle Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris,
Centre d'Energétique, rue Claude Daunesse
F-06904 SOPHIA-ANTIPOLIS
Tel : 04 93 95 74 06
E-mail : fulcheri@cenerg.cma.fr

2.2 Etudes, diplômes

- ✓ Mathématiques Supérieures et Spéciales, option T' (Nice 1978-1980)
- ✓ Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (Aix en Provence, Paris, 1980-1983)
- ✓ D.E.A. Energétique, INPG (Grenoble, 1983-1984)
- ✓ Thèse de Doctorat, Université de Perpignan, obtenue le 4 Juillet 1989
Option Energétique
Directeur de thèse G. OLALDE

2.3 Activités Professionnelles

- ✓ Préparation d'une thèse de Doctorat, IMP du CNRS, Odeillo (66). Bourse Ademe (1985, 1988)
- ✓ Mission scientifique en URSS : Moscou, Leningrad, Tachkent, Minsk, Novossibirsk – Akadengorodok (1988)
- ✓ Responsable Scientifique au Centre d'Energétique de l'Ecole des Mines de Paris, Centre d'Energétique (depuis 1989)
 - Responsable d'un axe de recherche sur les procédés de conversion par voie plasma

- Responsable de plusieurs projets de Recherche nationaux et Européens (CleanCarbHy/Energy, Plasmacarb/Growth, Nanocomp/TMR, PMFP/Energy)
- Membre de « l'advisory committee » du projet PPM : Plasma Production of Materials, SINTEF-NFR (2002-2006).

2.4 Activités d'enseignement et d'encadrement

2.4.1 Activités d'Enseignement

- ✓ Cours de DEA « Energétique » (Université de Nice-ENSMP)
- ✓ Cours de Mastère « Ingénierie et Gestion de l'Energie » (ENSMP-EDHEC)
- ✓ Cours de Travaux Pratiques d'Energétique des Systèmes (TPES) pour les élèves de l'option Energétique de l'Ecole des Mines de Paris
- ✓ Cours de Simulation et Expérimentation des Systèmes Energétiques (SESE) pour des élèves du GEI ParisTech
- ✓ Tutorat de stagiaires mastère « Ingénierie et Gestion de l'Energie » (ENSMP-EDHEC)

2.4.2 Direction de thèses

R. ATTALAGE (1992)	Etude théorique et expérimentale du comportement dynamique des émetteurs de chaleur à circulation d'eau.
C. FABRON (1995)	Régulation de systèmes thermiques en régime dynamique. Application au chauffage intermittent des bâtiments.
B. RAVARY (1998)	Modélisation thermique et hydrodynamique d'un réacteur plasma triphasé. Contribution à la mise au point d'un procédé industriel pour la fabrication de noirs de carbone.
I. DEME (2002)	Contribution à la modélisation de l'écoulement dans un réacteur plasma pour la fabrication de noirs de carbone. Influence du rayonnement des particules de carbone.
D. LANGOHR (soutenance prévue 2003)	Stockage d'hydrogène sur des carbones nanostructurés.
J.D. ROLLIER (démarrage 2002)	Reformage d'essence assisté par plasma pour des application pile à combustible embarquées.

2.4.3 Rapporteur de thèses (*first opponent*)

H.L. LARSEN, AC electric arc models for a laboratory set-up and a silicon metal furnace, Dr Ing. Thesis, The Norwegian University of Science and Technology, N-7034 Trondheim, Norway, May 1996.

G. SAEVARSDOTTIR “High-Current AC Arcs in Silicon and Ferrosilicon Furnaces”. Dr Ing. Thesis, The Norwegian University of Science and Technology, N-7034 Trondheim, Norway, May 16, 2002.

2.4.4 Examineur de thèses

F. BAGUI, Caractérisation de la dynamique d'un échangeur thermique à contre courant et synthèse d'observateurs, Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen, spécialité « Génie des Procédés », soutenue le 15 Janvier 1998 (Examineur).

M.J. VIGNES, Etude de la modélisation d'un procédé de gravure plasma de l'aluminium, Thèse de Doctorat de l'Ecole de Mines de Paris, spécialité « Energétique », soutenue le 18 Décembre 1998 (Examineur).

F. FABRY, Etude d'un procédé plasma pour la synthèse de noirs de carbone structurés par pyrolyse d'hydrocarbures à haute température et caractérisation des produits. Thèse de Doctorat de l'Université de Perpignan, soutenue le 12 Juillet 1999 (examineur).

A. DOUCE, Modélisation 3-D du chauffage d'un bain métallique par plasma d'arc transféré, application à un réacteur axisymétrique, Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Paris, spécialité Métallurgie, soutenue le 14 Décembre 1999 (Examineur).

2.4.5 Encadrement de stagiaires post-doctoraux

X. WEIDONG	Analysis and confining instability of 3-phase AC arcs without infall
J. GONZALEZ-AGUILAR	Modélisation 3D d'un réacteur plasma
T. GRUENBERGER	Synthèse de Fullerènes et nanotubes par plasma
T. PAULMIER	Reformage d'hydrocarbures assisté par plasma pour des applications PàC

2.4.6 Encadrement de stagiaires de DEA

B. RAVARY, Modélisation de l'écoulement dans un réacteur plasma, DEA de dynamique des fluides et des transferts, Université de Paris XI, Paris VI, Ecole Polytechnique, 1995.

S. BENMANSOUR, Modélisation d'un écoulement plasma-particule, DEA de dynamique des fluides et des transferts, Université de Paris XI, Paris VI, Ecole Polytechnique, 1997.

2.4.7 Encadrement d'autres Stagiaires

D. LANGHOR, Hydrogen storage in original forms of nanostructured carbon materials, Ecole des Mines de Paris, Centre d'Energétique, mémoire pour une dispense de DEA, Sepetembre 2000.

O. TOMASINI, Méthode numérique de Thomas appliquée à la sublimation d'un mur, Maîtrise d'ingénierie Mathématique, Faculté des Sciences de Saint-Etienne, Université Jean Monnet, 1998.

2.5 Nombre de publications

- Publications dans des revues avec comité de lecture :	11
- Conférences invité :	5
- Congrès avec acte :	26
- Brevets (extension mondiale)	3

Les références de ces publications sont données dans la partie 4, à la fin de ce manuscrit.

III

SYNTHESE DES TRAVAUX DE RECHERCHE

3 Synthèse des travaux de recherche

3.1 Introduction

Après la soutenance de ma thèse de Doctorat en 1988, je suis arrivé, en 1989, au Centre d'Energétique de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris dans son établissement de Sophia-Antipolis où j'occupe depuis cette date la fonction de Responsable Scientifique. Pendant les quatre premières années, mes recherches ont été menées dans la continuité de travaux engagés par mes prédécesseurs dans le domaine de la thermique des ambiances.

C'est en 1991, à l'occasion d'une rencontre fortuite avec Yvan SCWHOB, consultant au Centre d'Energétique, ancien Directeur de la division « Chimie » d'ATOCHEM et surtout, spécialiste de noirs de carbone, que mes travaux de Recherche et dans une importante mesure, ma carrière professionnelle, ont pris un tournant décisif en direction de ce qui constitue aujourd'hui un nouvel axe de recherche permanent du Centre d'Energétique sur la **synthèse de nanostructures de carbone par plasma**.

3.2 Le contexte

3.2.1 Le contexte environnemental

Les conférences internationales sur les changements climatiques ont révélé l'urgence d'intervenir pour limiter le réchauffement de la terre, dont l'activité industrielle est en grande partie responsable.

La Convention de Rio sur le climat, ratifiée en 1992 par 175 Etats, stipulait entre autre la nécessité de "stabiliser les concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère à un niveau qui empêche toute perturbation anthropique dangereuse du système climatique".

Cette convention prévoyait notamment que les pays signataires se réuniraient périodiquement pour faire le point et, éventuellement, adopter des protocoles qui pourraient ne pas être signés par tous les pays.

Le protocole de Kyoto, signé en 1997, est l'un de ces protocoles. Il stipule que les pays inscrits au protocole « s'engagent à limiter ou à réduire les émissions de gaz à effet de serre ». L'accord final prévoit la réduction de 5,2 % des émissions des gaz à effet de serre par les pays industrialisés, d'ici à 2012. L'évolution nécessaire des législations nationales pour atteindre les objectifs fixés à Kyoto, inclura une taxation plus forte des industries polluantes ce qui obligera les industriels concernés à adapter leurs outils de production, voire changer de technologie, pour que leurs procédés restent compétitifs.

Tous les procédés basés sur la combustion d'un hydrocarbure émettent des quantités importantes de dioxyde de carbone, principal gaz à effet de serre dans les pays développés. Dans ces pays, la mise au point de nouveaux procédés plasma apparaît comme une alternative

intéressante pour réduire les émissions de gaz à effet de serre tout en permettant une utilisation rationnelle des matières premières.

3.2.2 L'industrie du noir de carbone

Le noir de carbone est vraisemblablement un des plus anciens produit nanostructuré utilisé par l'homme. Dès l'antiquité, le noir de carbone est un matériau connu : les Chinois, les Indous et les Egyptiens l'utilisaient dans la fabrication de leur encre.

De nos jours, le terme noir de carbone regroupe une large gamme de produits carbonés nanostructurés très différents et fait référence à des produits industriels issus de divers procédés de fabrication. La production mondiale s'élevait en 2001 à 8 millions de tonnes par an, dont 300.000 en France. La principale application de ce produit est le renforcement mécanique des élastomères, en particulier, des pneumatiques. Un autre domaine d'applications important utilise le caractère conducteur électrique de certains noirs de carbone (piles, batteries, câbles, polymères conducteurs,...) .

D'un point de vue chimique, il est essentiel de classifier les procédés de fabrication en deux catégories :

- la combustion incomplète d'hydrocarbures, appelée aussi décomposition thermo-oxydante,
- la décomposition thermique d'hydrocarbures.

Ces deux catégories diffèrent par la présence ou l'absence d'oxygène. Les procédés appartenant à la première catégorie, fondés sur la combustion incomplète, sont les plus développés et représentent environ 95 % de la production totale.

Le principe du procédé « furnace » est fondé sur la combustion incomplète d'hydrocarbures lourds. Les températures de formation de noir de carbone dépendent du rapport carburant / comburant et sont généralement comprises entre 1400 et 1900 K. Il fonctionne en continu dans un réacteur fermé caractérisé par des vitesses de fluide élevées.

Ce procédé se caractérise par de très mauvais rendements en matière première, généralement inférieurs à 50 %. L'essentiel du carbone contenu dans la matière première servant à la combustion de la fraction restante. Comme conséquence, les procédé *furnace* se caractérisent par d'importantes émissions atmosphériques de CO₂ . On estime qu'environ 30 millions de tonnes de CO₂ sont émis annuellement par l'industrie du noir de carbone. Dans le contexte actuel, la production de noirs de carbone devra impérativement évoluer pour respecter les normes à venir. Même les Etats-Unis, qui ne font généralement pas preuve d'un « zèle » excessif en la matière, une législation en faveur de l'environnement, le Clean Air Act Agreement (C.A.A.A.) est appliquée à l'industrie du noir de carbone depuis 1994.

3.2.3 La découverte des Fullerènes et des nanotubes de carbone

Découverts en 1985, ce qui a valu aux inventeurs (Smalley, Curl et Kroto) le prix Nobel de Chimie en 1996, les fullerènes, molécules de carbone pur en forme de cages, constituent la troisième forme allotropique connue du carbone avec le graphite et le diamant. Cette

découverte a été suivie en 1991 par celle des nanotubes de carbone et d'une grande diversité de nouvelles nanostructures de carbone insoupçonnées jusqu'alors. Ces nouvelles nanostructures font aujourd'hui l'objet d'un intérêt extrême dans la plupart des pays industrialisés dans des domaines d'applications aussi divers que la chimie, la biologie, l'électronique, les matériaux, l'optique, l'énergétique, ...

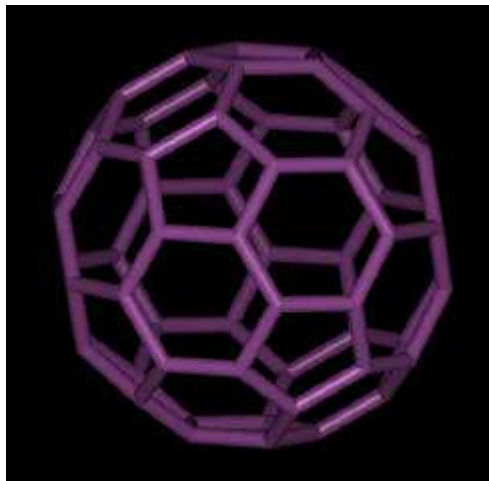


Figure 2 : Molécule de carbone 60

A l'exception des méthodes de combustion, les principales méthodes de synthèse de Fullerènes connues à ce jour : arc électrique, laser, solaire concentré, sont toutes basées sur la vaporisation / condensation de carbone dans une atmosphère inerte (hélium, argon,...) et font toutes appel à de très hautes températures, nécessaires pour la vaporisation du carbone.

Nous donnons en annexe la copie d'un des premiers articles, publié en 1994 dans la revue Int. Journal of Hydrogen Energy, qui marque le démarrage de ces recherches :

L. FULCHERI, Y. SCHWOB, From Methane to Hydrogen, Carbon Black and,...Water, International Journal of Hydrogen Energy, vol 20, N° 3, pp. 197-202, 1995.

3.3 Noirs de carbone

3.3.1 Etat de l'art

Comme évoqué plus haut, le terme noir de carbone regroupe une large gamme de produits carbonés nanostructurés très différents et fait référence à des produits industriels issus de divers procédés de fabrication.

D'un point de vue chimique, il est essentiel de classer les procédés de fabrication en deux catégories :

- la combustion incomplète d'hydrocarbures, appelée aussi décomposition thermo-oxydante,
- la décomposition thermique d'hydrocarbures.

Ces deux catégories diffèrent par la présence ou l'absence d'oxygène. Les procédés appartenant à la première catégorie, fondés sur la combustion incomplète, sont les plus développés. En terme de quantité, les procédés appartenant à la seconde catégorie, fondés sur la décomposition thermique d'hydrocarbures en absence d'oxygène, jouent seulement un rôle très limité.

Dans la première catégorie, le procédé *furnace* est le plus important ; le procédé *Lampblack*, le procédé *Channel* utilisent aussi le principe de la décomposition thermo-oxydante. Le procédé *thermal black* et le procédé noir d'acétylène se classent dans la deuxième catégorie.

En dehors du procédé de synthèse du noir d'acétylène, les matières premières utilisées pour les autres procédés sont majoritairement des huiles lourdes à fort contenu d'hydrocarbures aromatiques. Notons que le gaz naturel peut aussi être utilisé comme matière première ou comme appoint dans les procédés *furnace*.

Le principe du procédé « furnace » représenté sur la Figure 3 est fondé sur la combustion incomplète d'hydrocarbures lourds. Les températures de formation de noir de carbone dépendent du rapport carburant / comburant et sont généralement comprises entre 1400 et 1900 K. Il fonctionne en continu dans un réacteur fermé caractérisé par des vitesses de fluide élevées.

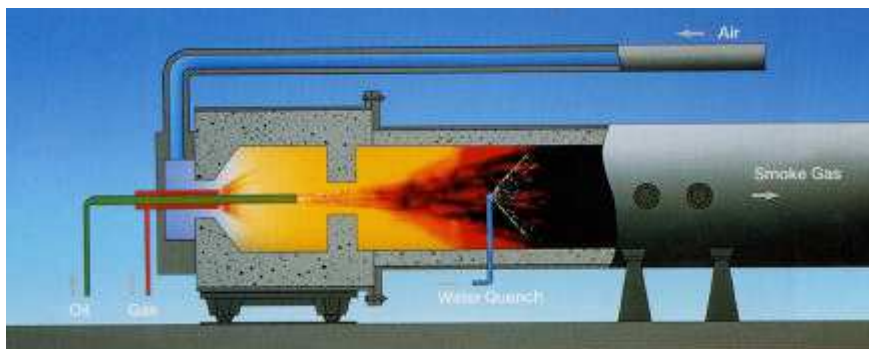


Figure 3 : Schéma du procédé *furnace*

Ce procédé se caractérise par de très mauvais rendements en matière première, généralement inférieurs à 50 %. L'essentiel du carbone contenu dans la matière première servant à la combustion de la fraction restante.

Dans le procédé à l'acétylène, le noir d'acétylène est produit dans un réacteur fermé par décomposition thermique de l'acétylène, thermiquement instable. Cette décomposition a lieu au cours d'une réaction extrêmement exothermique. L'acétylène se décompose alors en carbone et hydrogène à une température de l'ordre de 2500 K. Les conditions de réaction et l'hydrocarbure utilisé confèrent au noir d'acétylène des propriétés uniques : une grande pureté et un haut degré d'organisation micro structurale situé entre celui du noir de carbone de type *furnace* et celui du graphite.

Dans le domaine des noirs de carbone, les noirs d'acétylène constituent des produits « à part », à forte valeur ajoutée et réservés à quelques utilisations très spécifiques. De part leur caractère conducteur très marqué, ils sont principalement utilisés dans les piles électriques salines de type Leclanché. On les utilise également dans d'autres domaines tels que l'électronique ou encore la câblerie.

3.3.2 Mécanismes de formation des noirs de carbone

Les mécanismes de formation des noirs de carbone en présence ou en absence d'oxygène ont été étudiés par de très nombreux auteurs et ont fait l'objet d'un très grand nombre de publications. Pour un état de l'art complet sur le sujet, on se référera à [ref 1]

Plusieurs théories ont été avancées. Pour les noirs de carbone « classiques », il en ressort que la formation implique 3 étapes successives :

- Nucléation ou formation de « clusters »
- Agrégation de particules issues de collisions entre un grand nombre de « clusters » de l'ordre de 1 à 2 nm
- Agglomération de ces particules sphériques en longues chaînes

Pour les noirs de carbone haute température, de type acétylène, les processus de croissance peuvent différer sensiblement de ce schéma. Pour un état de l'art complet sur le sujet on se référera à [ref 2]

L'étape de nucléation, qui implique l'association d'espèces moléculaires primaires, incluant des radicaux libres, des ions, des « clusters », est probablement la plus complexe et la moins bien comprise dans l'ensemble du processus.

Pour cette étape de nucléation, différentes théories ont été proposées : la théorie de la **polycondensation des aromatiques**, la théorie de la **condensation du C₂**, la théorie de l'**acétylène**.

La multiplicité des mécanismes proposés par les divers auteurs n'est pas contradictoire. Elle montre au contraire à quel point le processus de formation du noir de carbone est complexe. Il

dépend en particulier des conditions opératoires, de la nature de l'hydrocarbure utilisé et du domaine de température choisi.

Par ailleurs, le rôle des précurseurs chimiques comme C_1 , C_2 , C_3 , C_2H , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6 , etc. s'avère très important dans le processus engagé.

Il ressort de ces différents travaux que l'on peut distinguer 3 domaines essentiels dans les diagrammes d'équilibre (Figure 4) qui peuvent se résumer à :

- A. domaine des températures comprises entre 700 K et 1700 K : domaine des mécanismes basés sur les cycles aromatiques,
- B. domaine des températures comprises entre 1700 K et 3500 K : domaine des acétyléniques,
- C. domaine des températures supérieures à 3500 K : domaine de formation du noir à partir du carbone atomique ou polyatomique.

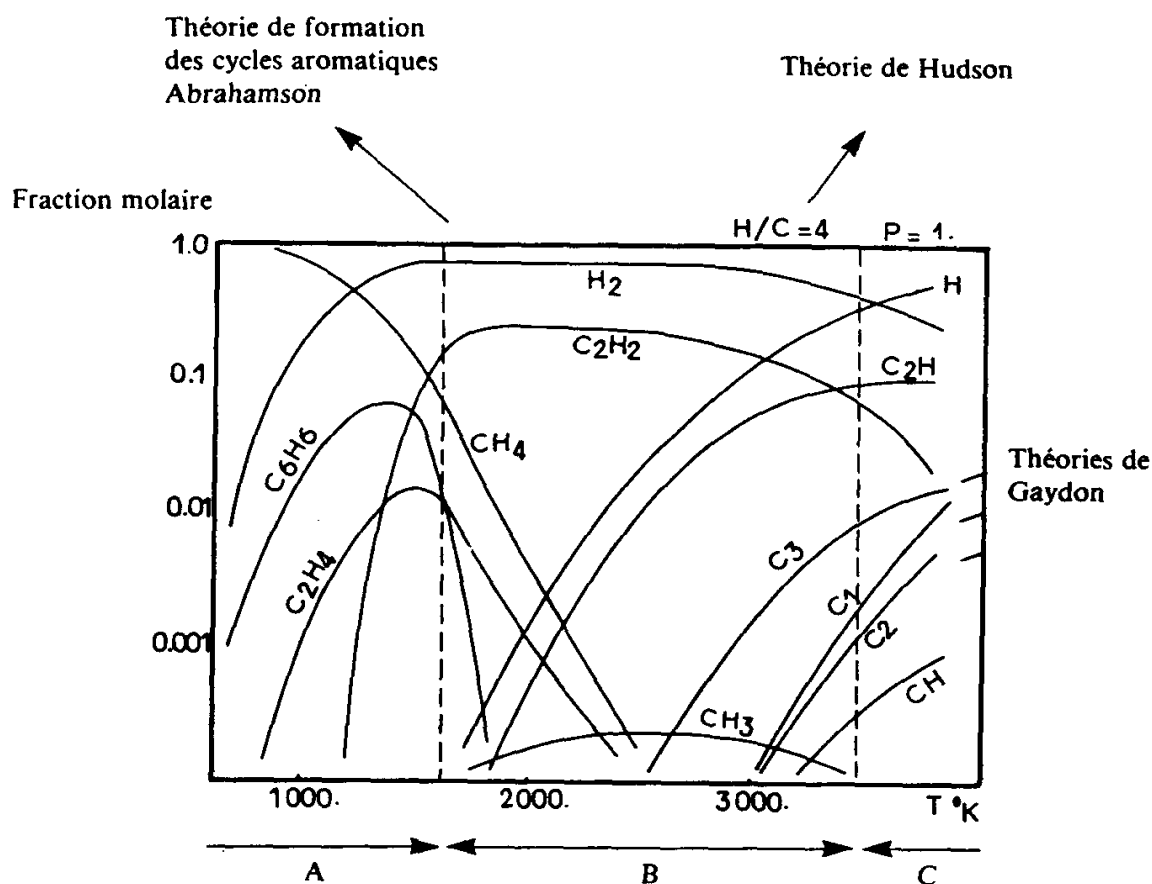


Figure 4 : Corrélation entre le diagramme d'équilibre thermodynamique (pour $H/C = 4$, $P = 1$ bar) et les 3 principales théories de formation du noir de carbone. A : domaine des mécanismes en présence des cycles aromatiques, B : domaine des acétyléniques, C : domaine de formation du noir à partir du carbone atomique ou polyatomique [BOLOURI, 83].

3.3.3 Synthèse de noirs de carbone par plasma

Depuis le procédé « plasma » Birkeland et Eyde, au début du siècle, pour la synthèse des oxydes d'azote, les techniques plasmas ont connu une évolution contrastée. Pour un temps, elles furent partiellement abandonnées pour des raisons économiques. Ce n'est que dans les années soixante, que la mise au point de nouveaux générateurs autorisa une reprise de leurs utilisations (découpage par plasma, soudure, projection, synthèse chimique). Aujourd'hui, le nombre d'applications est important et va croissant, comme en témoigne l'augmentation spectaculaire des équipements de production utilisant les plasmas aux Etats-Unis (350 millions de dollars en 1984, 10,5 milliards en 1995).

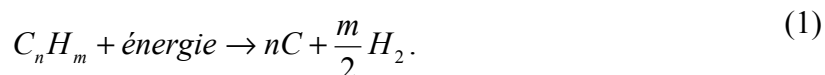
Comme les flammes, les plasmas possèdent une enthalpie très élevée pouvant être utilisée pour le chauffage ou pour des réactions chimiques. En revanche, ils peuvent fonctionner sans oxygène puisque leur énergie n'est pas chimique mais électrique. Si l'électricité utilisée est produite de manière écologique, les procédés peuvent être parfaitement propres. Les plasmas peuvent donc remplir certains des rôles attribués aux flammes, sans les conséquences négatives sur l'environnement. Ils présentent par ailleurs d'autres avantages spécifiques par rapport aux flammes : pas de limites en température, des densités d'énergie très élevées, des réactions spécifiques et des cinétiques plus rapides.

Pour la production de noir de carbone, le craquage thermique d'hydrocarbures par plasma, apparaît comme une voie prometteuse pour, à la fois réduire la pollution, et augmenter les rendements. En effet, le rendement de matière dépend en théorie exclusivement de la quantité d'énergie pouvant être transmise à l'hydrocarbure et peut donc atteindre 100 %. Le rendement énergétique, quant à lui, dépend de l'isolation du réacteur et de l'efficacité du transfert énergétique entre le plasma et l'hydrocarbure. L'hydrogène, sous produit de ce procédé, connaît un nombre croissant d'applications, qui le rend valorisable dans un avenir plus ou moins proche. Sa combustion qui ne produit que de l'eau, lui confère le statut de carburant de demain.

3.3.3.1 La technologie triphasée

Le principe du réacteur pilote consiste à utiliser une assistance électrique, sous forme de plasma d'arc pour apporter l'énergie habituellement fournie par combustion incomplète d'un hydrocarbure.

La réaction globale se produisant dans le réacteur peut être formulée de la façon suivante :



Dès le démarrage des recherches, conduites en collaboration continue depuis 1991 avec le CNRS-Odeillo, il a été décidé de développer une technologie plasma à une échelle intermédiaire entre le dispositif de laboratoire et la taille industrielle ceci afin de pouvoir produire des quantités d'échantillons suffisantes pour la réalisation d'essais « applicatifs » indispensables pour la caractérisation de ce type de matériau.

Le réacteur plasma, d'abord installé à l'IMP-CNRS à Odeillo, n'a pas été créé *ab initio*. Il résulte de l'évolution d'un réacteur triphasé, initialement développé par Bonnet [ref 3]. D'un

réacteur à parois froides à électrodes métalliques, la technologie a évolué vers un réacteur isolé thermiquement à parois en graphite et électrodes en graphite (Figure 5).

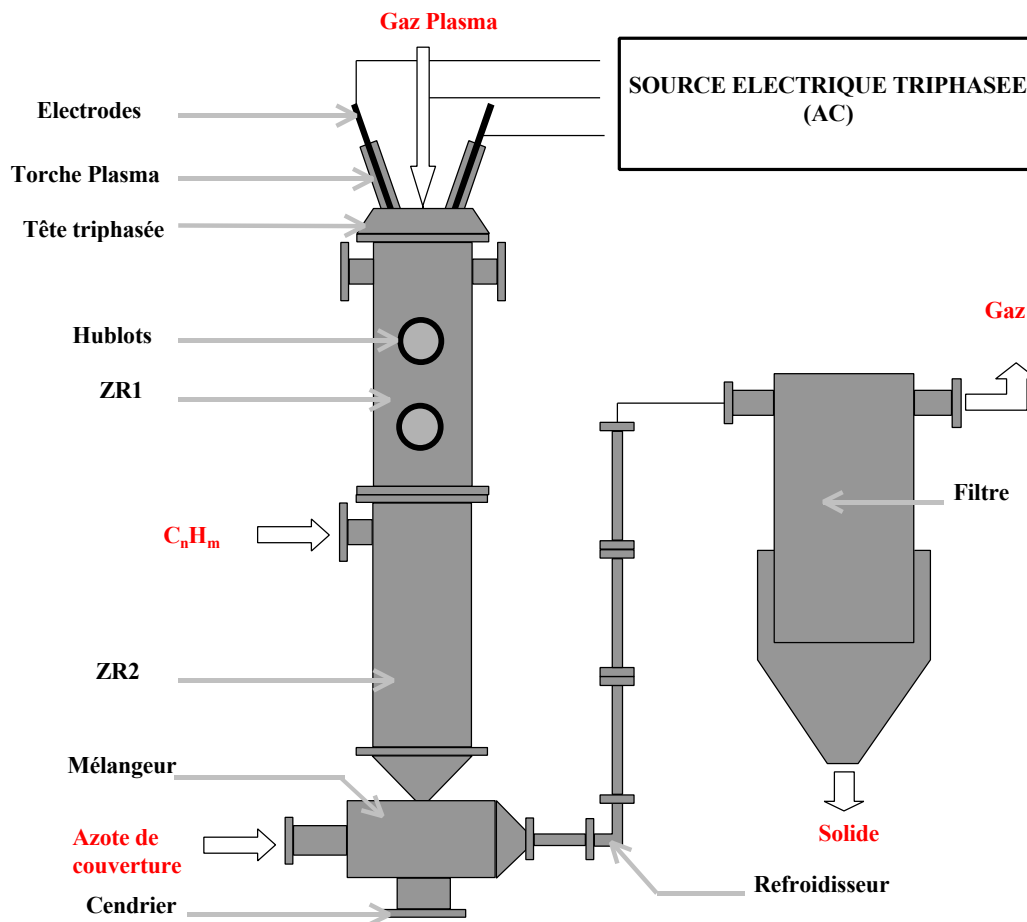


Figure 5 : Schéma du réacteur pilote

Le pilote se compose :

- d'une tête triphasée supportant 3 électrodes en graphite située sur la partie supérieure du réacteur, alimentée par une source électrique à courant alternatif,
- d'une chambre réactionnelle, isolée thermiquement d'environ 2 mètres de haut,
- d'un filtre de queue permettant la séparation du carbone et des gaz et la récupération des produits

Les parties externes du réacteur sont en acier inoxydable à double parois refroidies par eau ce qui permet la réalisation de bilans calorimétriques. A l'intérieur du réacteur, le plasma est confiné dans une tuyère en graphite isolée thermiquement du réacteur.

Le principe de fonctionnement est le suivant : un gaz plasmagène neutre ou réducteur (azote, argon, hélium, monoxyde de carbone, hydrogène ou un mélange de ces gaz) est introduit dans la partie haute du réacteur. Les débits moyens sont de l'ordre de quelques Nm^3/h . Un arc électrique est initié dans le réacteur par le contact des 3 électrodes en graphite qui sont écartées après amorçage de l'arc. Chaque électrode est alimentée par une des phases d'un générateur alternatif triphasé spécialement développé pour cette application à partir d'une

technologie à transistors. Les électrodes, successivement anode et cathode, constituent les points d'accrochages des arcs. Le plasma ainsi généré est constitué d'arcs électriques libres qui tournent avec la fréquence du courant.

Après une phase de préchauffage, l'hydrocarbure est introduit, au voisinage du plasma. Plusieurs points d'injection sont possibles (axialement par le haut du réacteur, radialement à différentes positions axiales correspondant aux ouvertures dans le réacteur) ce qui permet une grande flexibilité dans le traitement recherché. La réaction de décomposition thermique est alors initiée ; il y a formation de noir de carbone et d'hydrogène. Les produits de réaction sont ensuite entraînés dans un mélangeur où ils sont refroidis par injection d'azote. Le mélange ainsi « inerté » atteint ensuite un système refroidi par circulation d'eau où il est amené à une température inférieure à 60 °C. Le dernier élément est un dispositif de filtration qui sépare les gaz produits et les particules de noir de carbone.

3.3.3.2 Conditions opératoires

Durant plus de dix ans, plusieurs centaines d'échantillons de noirs de carbone résultant de conditions opératoires différentes ont été synthétisées et analysées. Les principaux paramètres opératoires sont donnés ci-après :

- précurseur : CH₄, C₂H₄, PFO¹, Styène, Huile colza
- gaz plasma : Argon, Azote, Argon / Hydrogène, Monoxyde de carbone
- injection : axiale ou radiale
- zone d'injection
- conditions électriques : courant / tension
- débits : gaz plasma / hydrocarbure

Les conditions opératoires sont données ci-après dans le Tableau 1.

Paramètre	Domaine opératoire
Géométrie interne	2 géométries : cylindre et tuyère graphite
Précurseur Gaz naturel Ethylène PFO (Pyrolysis Fuel Oil) Styène	Débit : 0.2 à 1 kg /h Débit : 0.2 à 1.2 kg /h Débit : 0.8 à 6 kg /h Débit : 0.8 à 6 kg /h
Injection	Radiale à deux positions (H ₃ et H ₄ , 350 et 550 mm en aval du pied des électrodes)
Température dans la zone de réaction	1000 – 1700 °C
Gaz plasma Azote Argon Hélium Argon / Hydrogen	Débit : 50 à 220 l/min Débit : 50 à 220 l/min Débit : 50 à 220 l/min Concentration maximale d'hydrogène 40 % H ₂ , Débit : 50 to 220 l/mn

¹ Pyrolysis Fuel Oil

Source électrique	
Puissance	25 - 200 kW
Courant	200 – 400 A
Tension	80 – 300 V
Fréquence	50, 83, 166, 337, 666 Hz
Diameter électrodes	13, 16, 17, 18, 19

Tableau 1 : Principaux paramètres opératoires

Les figures suivantes représentent respectivement l'évolution temporelle des températures mesurées à différentes positions à l'intérieur du réacteur et la variation axiale de la température à l'intérieur du réacteur en régime établi pour une expérimentation typique.

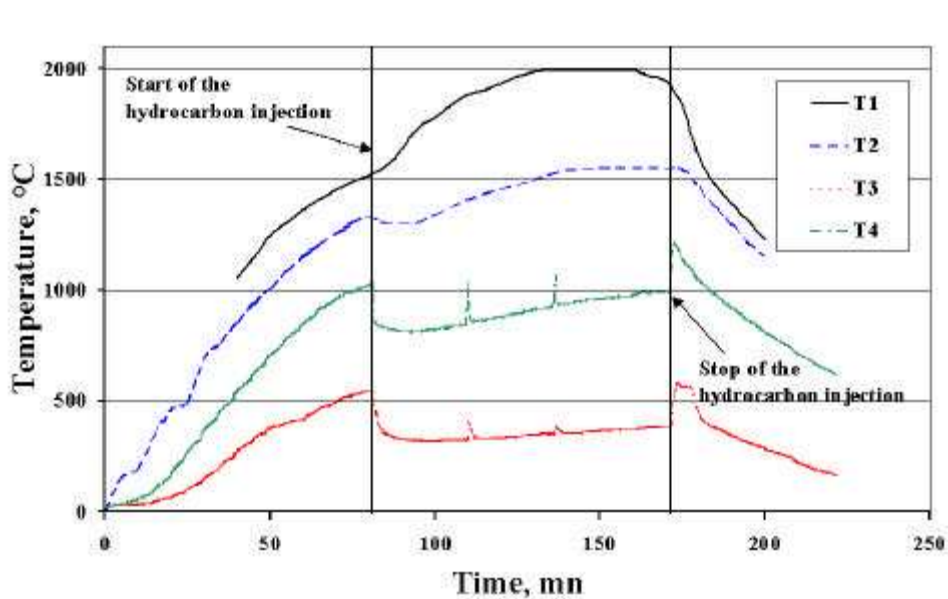


Figure 6 : Evolution des températures à l'intérieur du réacteur (N_2 , $12\text{Nm}^3/\text{h}$, 300 A)

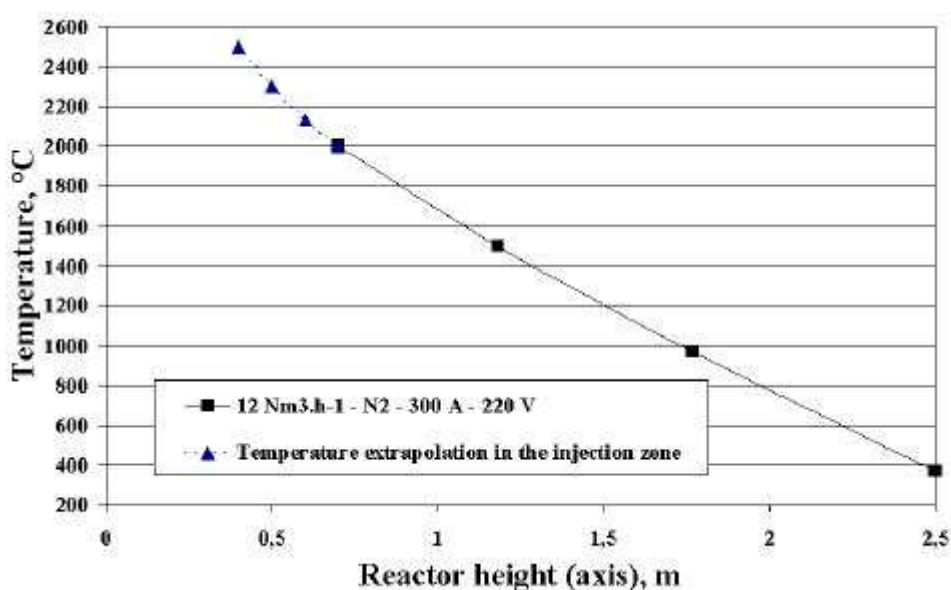


Figure 7 : Variation axiale de la température à l'intérieur du réacteur (N_2 , $12\text{ Nm}^3/\text{h}$, 300 A)

Chaque expérimentation commence par une période de préchauffage d'une durée qui varie entre 1 et 3 heures. Pendant l'injection, l'évolution des températures à l'intérieur du réacteur apporte des informations intéressantes en terme de transferts thermiques (Figure 6). T1 augmente alors que T2, T3 et T4 commencent par décroître pour croître et se stabiliser à une température d'équilibre. Ces évolutions caractéristiques résultent de l'effet conjugué des transferts radiatifs liés à la présence de particules et de l'énergie chimique consommée par la réaction de craquage de l'hydrocarbure. Avant l'injection de particules, les capteurs de mesure de températures sont en équilibre convectif avec le gaz et radiatif avec les parois du réacteur. Les températures de paroi étant, en moyenne, plus basses que les températures de gaz les mesures ont tendance à sous estimer les températures de gaz. L'hydrocarbure étant injecté, un « nuage » de carbone entoure les capteurs et limite les pertes radiatives vers les parois. La température mesurée est alors plus proche de la température réelle du gaz. Au niveau de T1, cet effet se traduit par une augmentation de la température du fait de la limitation des pertes vers le bas du réacteur nettement plus froid. A T2, T3 et T4, les thermocouples sont sensibles à la fois à la baisse de rayonnement en provenance du haut du réacteur et à la baisse de la température de l'écoulement due à l'énergie consommée par le craquage. La répartition axiale de la température à l'intérieur du réacteur en régime établi (Figure 7) montre que la température dans la zone d'injection est d'environ 2500 °C.

3.3.3.3 Caractérisation des produits

Les noirs de carbone regroupent toute une gamme de produits carbonés nanostructurés très différents et non pas, comme pour les fullerènes, un produit ou une molécule clairement défini ce qui rend leur caractérisation extrêmement complexe. Dans ce contexte, si les analyses physico-chimiques apportent des informations nécessaires, ces analyses s'avèrent le plus souvent insuffisantes et, dans de très nombreux domaines (composites, piles, caoutchouc,...) la mise en place de tests applicatifs standardisés s'avèrent indispensables.

Au cours de ces recherches, la caractérisation des produits a été réalisée à partir des analyses suivantes, analyses réalisées dans de très nombreux laboratoires académiques ou industriels :

Analyses physico-chimiques

- n Dibutyl Phtalate (DBP), adsorption (test standard D2414-93)
- surface spécifique (BET), adsorption azote (test standard D3037-93)
- pH (test standard D151293)
- contenu en cendres (test standard D1506-93)
- composition C, H, O, N, S
- résistivité et volume vide en fonction de la pression
- extraction au toluène (test standard D4578-89)
- porosité
- analyse thermogravimétrique TGA
- diffraction R-X
- Spectroscopie Auger,
- analyse de surface par (ToF-SIMS²)
- microscopie électronique à transmission (MET)
- microscopie électronique à balayage (MEB)

² Time-of-Fly Secondary Ions Mass Spectroscopy

Tests applicatifs

- comportement des noirs de carbone dans les polymères
- comportement des noirs de carbone dans les piles et batteries
- évaluation dans les caoutchouc (test standard D3191-90).

Le tableau ci-après (Tableau 10) présente les principaux laboratoires et les analyses réalisées :

Laboratoire	Analyses
Erachem-Europe-Willebroek	DBP, BET, Ph, cendres, résistivité, extraction toluène, porosimétrie mercure, diffraction Ray-X, TGA, ToF-SIMS, Test standardisés polymères, test standardisés piles.
Timcal G+T-Sins	composition C, H, O, N, S, extraction toluène, diffraction Ray-X, tests standardisés piles
CNRS-Odeillo	R-X, Spectroscopie Auger,
ARMINES-Sophia	MEB, MET, extraction toluène
LCT-Bordeaux	MEB, MET
CABOT-Billerica	MEB
ICMAB-Barceleone	MET

Tableau 2 : Principaux laboratoires et analyses réalisées

La plupart des résultats qui ont été acquis dans le cadre de projets Nationaux et Européens sont confidentiels. Nous donnons ci-dessous un résumé très synthétique des principaux résultats, tendances et corrélations qui ressortent de ces diverses analyses puis, dans une seconde partie, nous présenterons de façon plus détaillée les résultats obtenus par microscopie électronique (MEB et MET).

3.3.3.4 Synthèse des résultats

Parmi les principaux paramètres qui jouent un rôle fondamental dans les procédés de fabrication de noirs de carbone traditionnels (procédés *furnace*), il est clairement établi que trois d'entre eux jouent un rôle majeur sur la qualité des produits : il s'agit de la température de la réaction, de la concentration en carbone de l'aérosol et du temps de séjour.

Les résultats obtenus avec le procédé plasma concernant les deux premiers paramètres sont totalement en accord avec ceux obtenus avec les procédés de combustion alors que l'influence du troisième paramètre n'a pu être analysée car fixé par la géométrie du réacteur pilote.

Température : La température dans la zone de réaction est particulièrement importante puisqu'elle détermine dans une large mesure la taille des particules primaires qui constituent les noirs de carbone. Une augmentation de la température de réaction se traduit généralement par des particules de carbone très fines (typiquement 10-50 nm) . Inversement, une réduction de la température se traduit généralement par la croissance de grosses particules (typiquement jusqu'à plusieurs centaines de nm). Parallèlement, les résultats ont montré que dans tous les

cas, l'augmentation de la température de craquage se traduisait : par une augmentation des taux de conversion en carbone (des taux de conversion voisins de 100 % ont été obtenus pour des températures de réaction de l'ordre de 1800°C), et par une diminution du taux de PAH adsorbés (Hydrocarbures Poly Aromatiques).

Concentration en carbone : A part certains procédés très particuliers, les particules de carbone primaire existent rarement sous forme isolée mais fusionnent entre elles pour former des structures secondaires que l'on appelle agrégats. Les Agrégats se développent lorsque des particules élémentaires se rencontrent et fusionnent entre elles sous l'effet d'un dépôt de carbone supplémentaire provenant de l'écoulement gazeux environnant. De même que pour la taille des particules, la taille et la morphologie des agrégats ont une influence primordiale sur les propriétés des noirs de carbone. Une réduction de la concentration en carbone dans l'aérosol tend à produire des noirs de carbone faiblement structurés. Inversement, une augmentation de la concentration en carbone tend à générer des organisations présentant une importante organisation secondaire.

Le tableau suivant présente les principales caractéristiques des produits obtenus avec les différents précurseurs ainsi que les caractéristiques de trois produits commerciaux typiques : noirs *furnace*, noirs thermique (NT), Noir haute température Ensaco 250 (société Erachem-ex MMM).

Précurseur	Surface spécifique (BET : m ² /g)	Indice DBP (ml/100g)	Extrait toluène (%)	Ph	% Soufre
CH ₄	50-93	90-214	0.5	8	< 0.5
C ₂ H ₄	29-82	103-252	0.5	9	< 0.05
C ₈ H ₈	52-87	150-190	0.04	8	
PFO	70	220	0.3	8	
ENSACO 250	65	190	< 0.1	10	
MT	5-10	35	0.3	8	
Furnace blacks	15-450	4-200	< 0.5	6-10	

Tableau 3 : Principales caractéristiques des noirs de carbone plasma

Il est particulièrement important de noter que les noirs plasma présentent des caractéristiques tout à fait similaires aux produits commerciaux.

Les tests applicatifs conduits dans les différents domaines : polymères, élastomères, piles ont conduit aux mêmes conclusions à savoir que la technologie plasma permettait de couvrir une très large gamme des applications des noirs de carbone.

3.3.3.5 Analyse par microscopie électronique

L'essentiel de cette partie est tiré d'analyses par microscopie électronique (MEB et MET) réalisées par Xavier BOURRAT [ref 4] et [ref 5].

Plusieurs dizaines d'échantillons de noirs de carbone obtenus à des périodes différentes à partir de précurseurs et de conditions opératoires différentes ont été analysés et comparés à des noirs de carbone existants. Ces analyses montrent que le procédé plasma possède une très grande flexibilité puisque la plupart des grands types de structures connues ont été identifiées. Par ailleurs, ces analyses ont montré que le même type de structure pouvait être obtenu à partir de précurseurs très différents ce qui constitue de toute évidence une caractéristique majeure du procédé plasma.

Les premiers échantillons de noirs plasma présentaient une grande hétérogénéité et étaient constitués de populations souvent très différentes. On a pu expliquer ces hétérogénéités par la présence d'importantes zones de recirculation à l'intérieur du réacteur conduisant, pour un même échantillon, à des particules ayant connu des histoires thermiques très différentes.

Au fur et à mesure de ces recherches et des nombreux développements technologiques qui les ont accompagnées, des produits présentant une homogénéité de plus en plus importante ont pu être obtenus. Les derniers «échantillons produits présentant une homogénéité parfois supérieure à celle obtenue dans les procédés traditionnels à acétylène.

Nous donnons ci-après la description d'une famille de noirs de carbone obtenue par plasma à partir d'éthylène. Cette structure apparaît incontestablement comme la structure la plus intéressante qui ait été synthétisée. Il s'agit de structures en forme de capsules creuses, semblables à des fullerènes géants. A noter que des structures similaires ont été obtenues avec des précurseurs aussi différents que le méthane et le PFO.

Agrégats de type fullerènes géants

Cette population représente la population la plus intéressante des noirs de carbone obtenus par plasma. La texture de ce type de noir est caractérisée par la finesse des particules dont il est constitué. Les agrégats sont submicroniques donc très fins lorsqu'ils peuvent être analysés séparément (Figure 8). Ils sont en majorité peu ramifiés et linéaires.

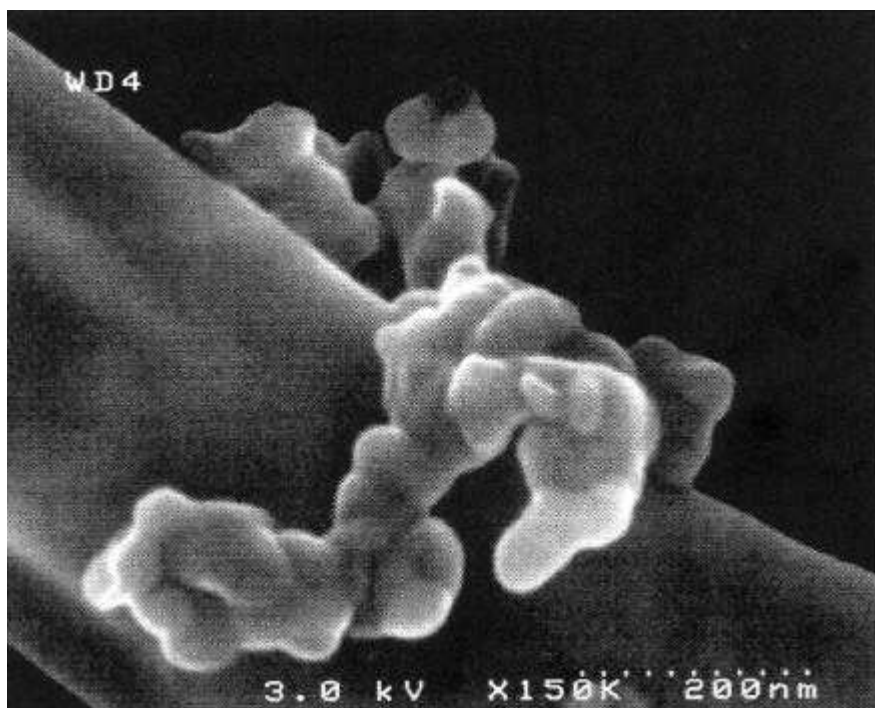


Figure 8 : agrégat isolé en MEB

La structure en haute résolution montre que les particules élémentaires sont constituées en forme de capsules creuses. La cristallinité du carbone est très élevée. Les couches de carbone qui se déposent de façon excentrique autour d'un nucleus ou plus exactement autour d'un foisonnement de structures nucléaires, sont de grandes couches de carbone très bien formées avec peu de défauts. Ces couches acquièrent des courbures qui provoquent *in-fine* leur fermeture sous forme de capsules creuses comme le montre la Figure 10.

La nucléation est particulièrement spectaculaire. Les premières couches au cœur des particules apparaissent sous forme de structures concentriques : fullerènes géants. Il s'agit vraisemblablement d'une poly-nucléation. En mesurant la taille de ces fullerènes sur la Figure 9 le petit nucleus fléché mesure 10 Å tandis que le plus gros a un diamètre de 25 à 30 Å. Les plus petits de ces Fullerènes correspondent à la taille attendue de 7 Å des molécules de C₆₀ et de C₇₀.

Cette croissance est différente de celle des noirs habituels ou des pyrocarbone, même de haute température. Deux caractères sont associées ici (i) la taille sous forme de grandes couches continues et (ii) le caractère individuel ou en paquet restreint de 2 à quelques couches. Ces deux conditions sont remplies comme le montre l'existence de couches isolées ou de paires de couches de la figure 3 ce qui implique une croissance latérale dans le plan de la couche, c'est à dire une croissance moléculaire tout à fait comparable à une croissance en phase homogène. Au contraire, la croissance des pyrocarbones ou des noirs basse température est radiale et se fait suivant l'empilement des couches. La structure de ce type de noirs plasma montre non seulement une nucléation sous forme de fullerènes mais comme les meilleurs noirs d'acétylène une croissance originale d'un carbone très pur en couche continue où seuls subsistent des défauts de disinclinaison (pentagones voire heptagones) ainsi que des défauts classiques comme les dislocations ou les lacunes. Les bords des couches sont inexistant. Toutes les structures sont fermées ; les plans bouclent sur eux même comme le montre la

double flèche de la Figure 9 (il ne s'agit pas d'un cylindre en « nanotubes » mais d'un empilement de couches prismatiques vu sur la tranche).

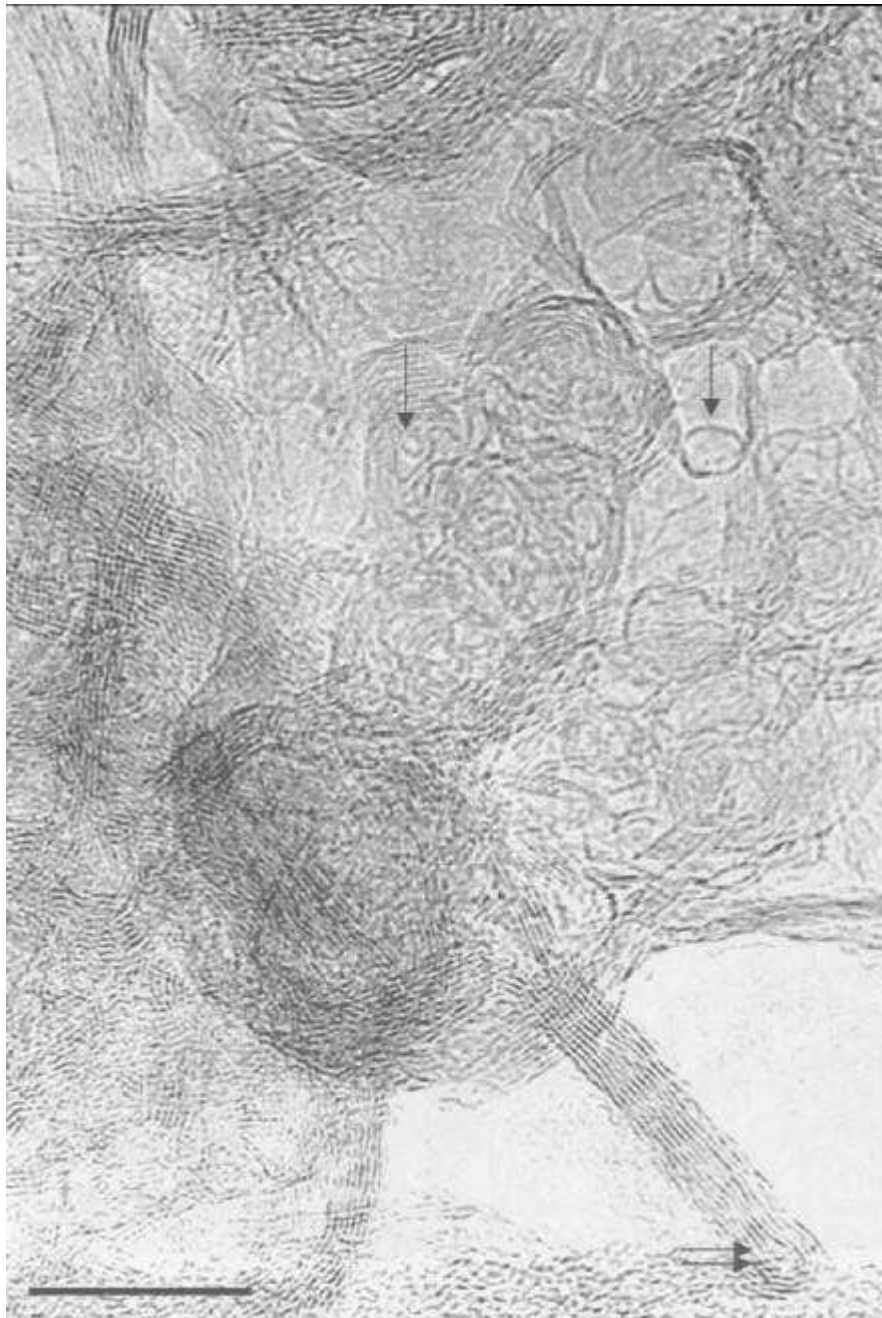


Figure 9 : Noir plasma en capsules creuses (TEM, franges de réseau 002, la barre fait 10 nm)



Figure 10 : Noir plasma montrant une croissance en nombre réduit de couches (TEM, franges de réseau 002, la barre fait 5 nm)

3.3.3.6 Evaluation du procédé plasma

L'objectif de ce paragraphe n'est pas de donner une évaluation poussée du procédé plasma mais l'objectif est de mettre en avant un certain nombre d'éléments préliminaires à une évaluation plus poussée qui est en cours de réalisation.

En comparaison avec la taille classique des installations de noirs de carbone, la taille du réacteur pilote, 100-200 kW, est petite. A cette échelle, les pertes thermiques sont évidemment très importantes et les rendements énergétiques très faibles ce qui est une caractéristique générale de tous les procédés thermiques³.

De ce fait, les bilans énergétiques du procédé plasma peuvent difficilement être évalués à partir des bilans réalisés sur le pilote. La consommation spécifique du procédé plasma peut cependant être évaluée à partir de considérations thermodynamiques à partir des hypothèses suivantes (Tableau 4). A noter que cette évaluation correspond à une estimation haute puisqu'elle ne prend pas en compte l'énergie des gaz de queue et de l'hydrogène produit :

- Conversion électrothermique : 70 %⁴
- Température de la réaction : 2300 K
- Pas de récupération de chaleur dans les gaz de queue
- Pas de valorisation de l'hydrogène produit

Précurseur	Conversion en carbone (%)	Energie spécifique (kWh/kg _C)
Gaz naturel	70	12.1
Ethylène	90	3.3
PFO	100	1.4
Styrène	100	2.1

Tableau 4 : Energie électrique spécifique pour 1 kg de noir de carbone

Le schéma suivant (Figure 11) donne une représentation des bilans globaux (Energie et CO₂) pour une tonne de noirs de carbone :

³ L'effet de taille est particulièrement important dans les procédés thermiques. La puissance varie approximativement proportionnellement au volume alors que les pertes varient proportionnellement à la surface

⁴ Estimation pour une puissance > 2MW

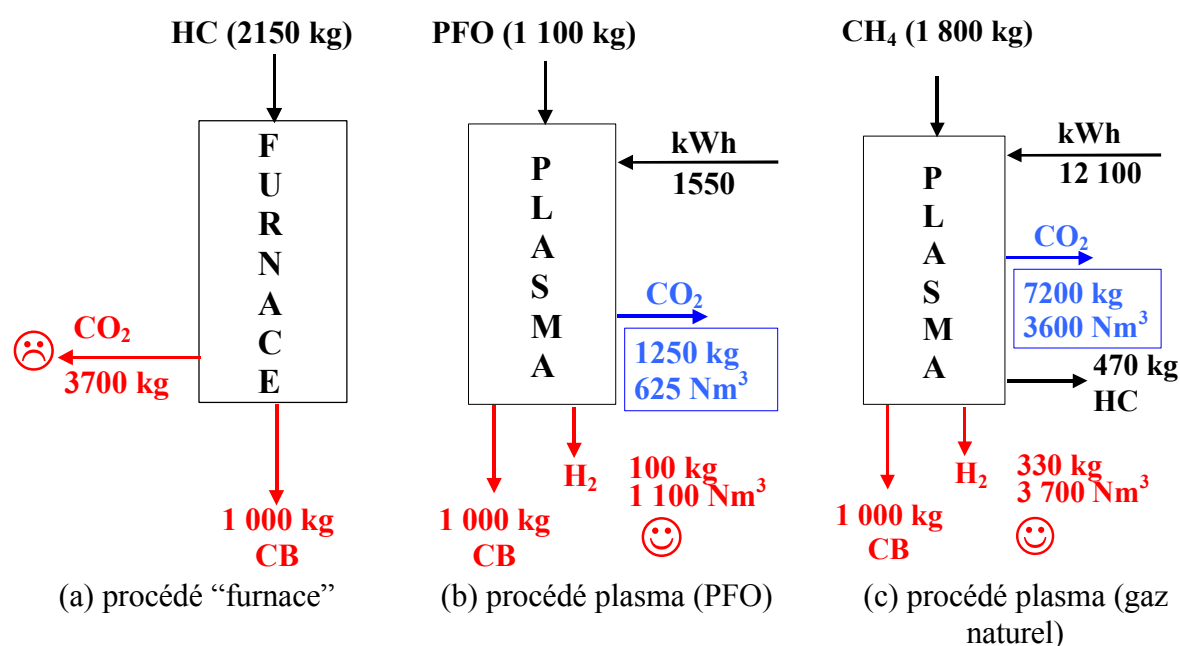


Figure 11 : Bilans énergie et CO₂ pour une tonne de noirs de carbone

Les émissions présentées en bleu dans le cas du procédé plasma correspondent aux émissions éventuelles de CO₂ dans l'hypothèse d'une production électrique d'origine thermique⁵. Il est bien évident que l'intérêt du procédé plasma en terme de CO₂ dépend de l'origine de l'énergie électrique.

Le tableau suivant représente une comparaison des principales conditions opératoires qui caractérisent les procédés plasma et « furnace » (Tableau 5).

	FURNACE	PLASMA
Energie spécifique	0.6 – 1.33 kWh / Nm ³	5 – 10 kWh / Nm ³
Température de réaction	1400 – 1800°C	1400 – 3000°C
Concentration en carbone (kg C / Nm ³)	0.1 – 0.2	0.02 – 1
Temps de séjour (s)	~10 ⁻²	1 – 10

Tableau 5 : comparaison des principaux paramètres opératoires des procédés « furnace » et plasma

Outre les aspects environnementaux CO₂ et H₂ qui vont certainement jouer un rôle majeur durant les prochaines années, les principaux atouts du procédé plasma sont certainement sa très grande flexibilité et sa capacité à produire, du fait de conditions opératoires uniques, notamment de la **température**, toute une gamme de nouveaux produits que l'on ne peut obtenir à partir de techniques de flamme traditionnelles.

Sur un plan technologique, des études préliminaires montrent que le sur-coût d'un réacteur plasma par rapport aux réacteurs traditionnels devrait être largement compensé par l'absence de dispositif de trempe et surtout par la réduction des dispositifs annexes (compresseurs,

⁵ sur la base d'une efficacité de 33 %

dispositifs de filtration,..) qui résulte de la diminution des **volumes gazeux** mis en jeux d'un facteur compris entre 5 et 10.

3.3.4 Références bibliographiques

[ref 1] Donnet, J.B., Bansal, R.C., Wang M.J., Carbon Black second edition, ISBN 0-8247-8975-X, Ed Marcel Dekker, 1993.

[ref 2] Bourrat, X., Contribution à l'étude de la croissance du carbone en phase vapeur, Thèse de Doctorat d'Etat de l'Université de Pau, 1987.

[ref 3] Bonet, C., Contribution à l'étude théorique de l'évaporation d'une particule sphérique d'un matériau réfractaire dans un plasma thermique. Application à l'étude du traitement thermique de réfractaires dans un lit fluidisé par un écoulement de plasma, Thèse de Doctorat d'état, Université de Perpignan, 1973.

[ref 4] Bourrat, X., Rapport d'expertise de noirs plasma par microscopie électronique, rapport confidentiel , 1996.

[ref 5] Bourrat, X., Rapport d'expertise de noirs plasma par microscopie électronique, rapport confidentiel , 1999

Nous donnons en annexe la copie d'un article de synthèse publié en 2002 dans la revue Carbon :

L. FULCHERI, N. PROBST, G. FLAMANT, F. FABRY, E. GRIVEI, X. BOURRAT, Plasma processing: a step towards the production of new grades of carbon black, Carbon 40 (2002) 169-176.

3.4 Fullerènes

3.4.1 Etat de l'art

Découverts en 1985 par H. Kroto, R. Curl et R. Smalley en 1985, [ref 6], ce qui a valu à ses inventeurs le prix nobel de chimie en 1996, les fullerènes, molécules de carbone pur en forme de cage constituant, avec le graphite et le diamant, la troisième forme allotropique connue du carbone.

Cette découverte, réalisée en laboratoire dans le cadre d'expériences d'astrophysique visant à mettre en évidence l'existence de molécules hydrocarbonées dans l'espace interstellaire, suscita très vite un énorme engouement de la communauté scientifique.

La technique initiale, qui consistait à réaliser l'ablation d'un barreau en graphite en atmosphère inerte sous l'effet d'un faisceau laser, fut suivie en 1990 de la découverte d'une autre technique utilisant un arc électrique entre deux électrodes en graphite et permettant la synthèse de ces matériaux en quantités « macroscopiques » [ref 8]

On connaît aujourd'hui quatre grandes méthodes de production de Fullerènes : Arc [ref 8], laser [ref 6], [ref 7], solaire [ref 9] ou combustion [ref 10]. Une comparaison sommaire de ces différentes méthodes est présentée dans le tableau suivant (Tableau 6) :

Un nombre incalculable de travaux consacrés aux fullerènes ont été publiés à ce jour et il existe notamment des ouvrages de synthèse très complets sur le sujet . Le lecteur intéressé pourra par exemple se référer à Dresselhaus [ref 11].

Procédé	Principe	Continu / Batch	Pression	Débit massique (sue)	Rendement en Fullerènes (% sue)	Débit massique (fullerènes)	Extrapolation
Arc	Ablation d'une électrode en graphite en atmosphère inerte sous l'effet d'un arc électrique	Batch	100-500 mbar	10 g/h (industriel)	10 % (industriel)	1 g/h	NON (destruction par UV)
Laser	Ablation d'un barreau en graphite en atmosphère inerte sous l'effet d'un faisceau laser	Batch	100-500 mbar	0.1 g/h (Laboratoire)	40 % (Laboratoire)	0.04 g/h	NON (limitation en puissance+ coût)
Solaire concentré	Ablation d'un barreau en graphite en atmosphère inerte	Batch	100-200 mbar	10 g/h (four solaire 50 kW Odeillo)	5 % (four solaire 50 kW Odeillo)	0.5 g/h	OUI (limitation en puissance+ coût)

	sous l'effet de rayonnement solaire concentré						
Combustion	Combustion incomplète d'un hydrocarbure	Cont.	50 mbar - atm	1 kg /h (hydrocarbure) 10 g/h (suie)	10 %	1 g/h	OUI mais (problèmes environnementaux + coût matière première)
Plasma	Traitement de carbone pulvérulent dans un plasma	Cont.	atm	150 g/h (pilot)	5 % (pilot)	7.5 g/h	OUI (meilleure efficacité énergétique à grande échelle)

Tableau 6 : Comparaison des différentes méthodes de production de fullerènes

Les trois premiers procédés relèvent d'un même principe : ils sont tous basés sur l'ablation d'un matériau carboné et sur la condensation du carbone sous forme de « suies » ; lesquelles suies contiennent un certain pourcentage de fullerènes. Cette ablation est généralement conduite à pression réduite (~ 0.2-0.4 atm.) sous atmosphère inerte (hélium ou argon) sous l'effet d'un flux énergétique intense qui peut être selon les cas : un arc électrique, un faisceau laser ou de l'énergie solaire concentrée. Ces procédés se caractérisent généralement par un fonctionnement en batch.

Les méthodes de combustion diffèrent sensiblement des trois premières : dans ce cas, le précurseur carboné est un hydrocarbure (généralement aromatique) ce qui implique, contrairement au cas précédant, la présence d'hydrogène et d'oxygène. Ces méthodes se prêtent plus facilement à un fonctionnement continu. La combustion est généralement réalisée sous dilution de gaz neutre dans des conditions stœchiométriques très proches d'une combustion complète ce qui conduit à des « rendements en carbone⁶ » très faibles

Les taux de fullerènes contenus dans les suies varient généralement entre 5 et 10 % et peuvent dans certains cas excéder 15 %. Cependant, en terme de quantités nettes, les capacités de production restent très faibles (quelques grammes par heure !).

Ces taux de production qui résultent des faibles taux de production de carbone (suie), constituent sans aucun doute la principale limite de ces procédés dans la perspective d'une production en masse.

Les mécanismes de croissance des fullerènes sont encore aujourd'hui mal connus et plusieurs théories, dont aucune ne semble définitive, ont été proposées. Cependant, l'analyse des études expérimentales qui ont porté sur les conditions de synthèse des différents procédés a permis de dégager trois principales étapes dans le processus de vaporisation-condensation [ref 12]. Ces étapes sont les suivantes :

- 1. vaporisation :** la vaporisation du carbone sous atmosphère inerte conduit à la formation d'un plasma composé d'espèces monoatomiques (C) et poly atomiques

⁶ Rapport suie produite / carbone contenu dans l'hydrocarbure

(C₂, C₃, C_x,...). Ces « clusters » C_x peuvent exister dans les vapeurs de carbone à des températures très élevées.

2. **expansion** : cette deuxième étape, réalisée par dilution avec le gaz inerte consiste à disperser les différents clusters précurseurs afin de diminuer les probabilités de collision. Un autre élément d'importance réalisé dans cette étape consiste à éloigner les précurseurs et les fullerènes dans une zone protégée du rayonnement ultra-violet dont on a démontré qu'il favorisait la destruction des fullerenes.⁷
3. **recuit** : la troisième étape, qui conduit à la formation des fullerènes, consiste à maintenir une température propice à la stabilité des précurseurs et à leur arrangement sous forme de fullerènes. D'après [ref 12], la température optimale de ce recuit est d'environ 1500 K.

3.4.2 Synthèse de fullerènes par plasma

Les premières expériences visant à produire des Fullerènes par plasma triphasé datent du mois de Mars 1992 à Odeillo. Malgré des résultats préliminaires très prometteurs, ce n'est qu'en 1997 puis en 2000 que des essais à grande échelle ont pu être conduits dans le cadre d'un important programme de recherche Européen.

La nouvelle approche développée dans le cadre de ces recherches diffère notablement des méthodes traditionnelles. La principale différence provient du fait que le taux de carbone produit (suie) n'est plus limité par l'érosion des électrodes ou par le rapport stœchiométrique C/O mais peut, en théorie, être ajusté indépendamment.

Le principe du procédé consiste à réaliser l'injection de carbone pulvérulent à travers un plasma afin d'en assurer sa vaporisation puis de réaliser sa condensation par refroidissement, puis son extraction jusqu'à un dispositif de filtration.

Technologie plasma

L'installation, initialement basée à Odeillo, a été transportée à Sophia-Antipolis en 2000. Basée sur la technologie plasma initialement développée pour la production de noirs de carbone, l'installation a été modifiée et enrichie de deux composants supplémentaires (Figure 18, Figure 13)

- un dispositif permettant l'injection de carbone pulvérulent sous forme d'aérosol avec le gaz plasma
- un dispositif permettant l'extraction, le refroidissement, la séparation des « suies » et la recirculation des gaz

Ce procédé peut fonctionner en continu et, contrairement aux procédés décrits précédemment il opère à pression atmosphérique.

⁷ "photochemical death of fullerenes" d'après Smalley

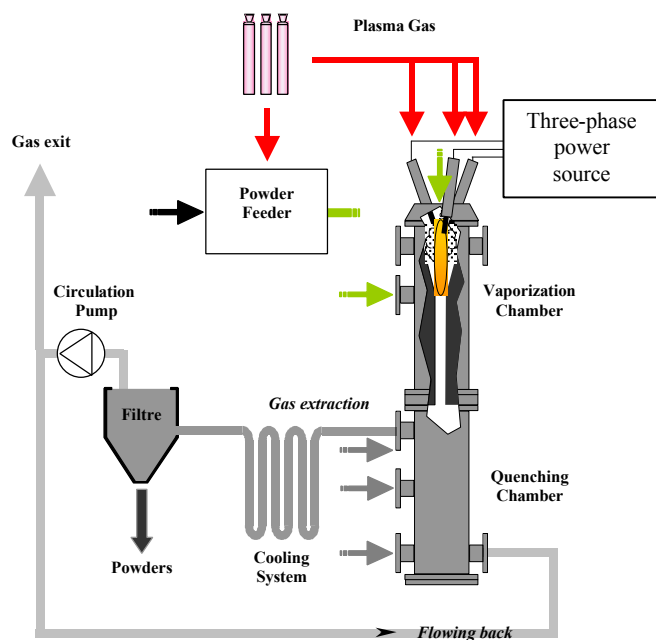


Figure 12 : Schéma de principe de l'installation pour la production de Fullerènes.



Figure 13 : Vue du réacteur plasma

Conditions opératoires

Plusieurs centaines d'échantillons de noirs « fullerénés » correspondant à des conditions opératoires différentes ont été synthétisés et analysés. Les principaux paramètres opératoires qui ont été étudiés sont donnés ci-après :

- précurseur : Noirs de carbone, Noirs d'acétylène, graphite,
- gaz plasma : Argon, Hélium, Azote
- injection : axiale ou radiale
- zone d'injection (température)
- conditions électriques : courant / tension
- débits : gaz plasma / carbone solide / recirculation

La Figure 14 ci-dessous représente l'évolution temporaire des températures en sortie de tuyère et en sortie de canne aspirante pour une expérimentation typique. En général, la durée d'une expérimentation varie entre 3 et 5 heures. Des expérimentations de plus de dix heures ont été réalisées pour des expérimentations spécifiques nécessitant d'importantes quantités de produits. La phase (I) correspond à une phase de préchauffage du réacteur, généralement conduite avec de l'azote, la phase (II) correspond au passage sous hélium (azote → hélium), la phase (III) à la phase de synthèse proprement dite (injection de particules) et la phase (IV) au refroidissement du réacteur. La Figure 15 représente une vue de l'écoulement au niveau du dispositif d'aspiration pour chacune des phases opératoires.

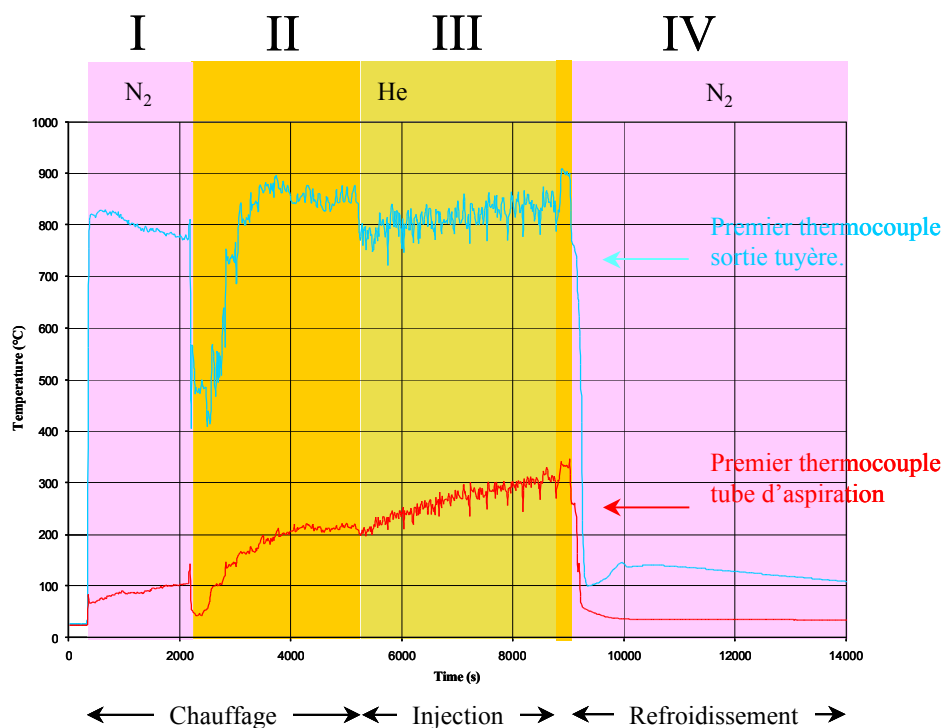
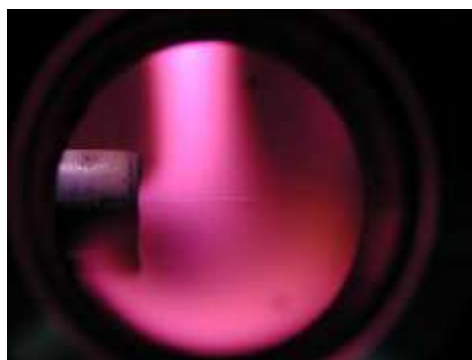
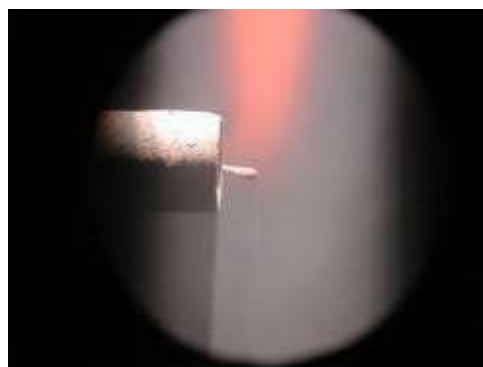


Figure 14 : Evolution des températures au cours d'une expérimentation typique



Phase I



Phase III



Phase II



Phase IV

Figure 15 : Vue de l'écoulement au niveau de la canne d'aspiration

Le diagramme suivant (Figure 16), qui résulte d'un calcul d'équilibre thermodynamique, représente l'évolution en fonction de la température des concentrations des différentes

espèces susceptibles d'être présentes dans un mélange carbone / hélium. Ce calcul, basé sur la minimisation de l'enthalpie libre du mélange, correspond à des proportions molaires de 1 :10 pour respectivement carbone : hélium. Les 13 espèces suivantes ont été considérées: C(gaz), C₂, C₃, C₄, C₅, He, C⁺, C⁻, C₂⁻, He⁺, e⁻, C₂⁺, C(solide). Ce calcul montre que, contrairement au système C : H qui comprend un très grand nombre d'espèces binaires stables à haute température, le système C : He est nettement plus simple puisque, en dehors de l'hélium non représenté sur la figure, 4 espèces seulement sont susceptibles d'exister dans la gamme de température 300 K – 5000 K . Il s'agit en l'occurrence de C(s), C, C₂ et C₃. Ce calcul montre par ailleurs que la vaporisation du carbone solide commence à devenir effective à des températures supérieures à 3000 K.

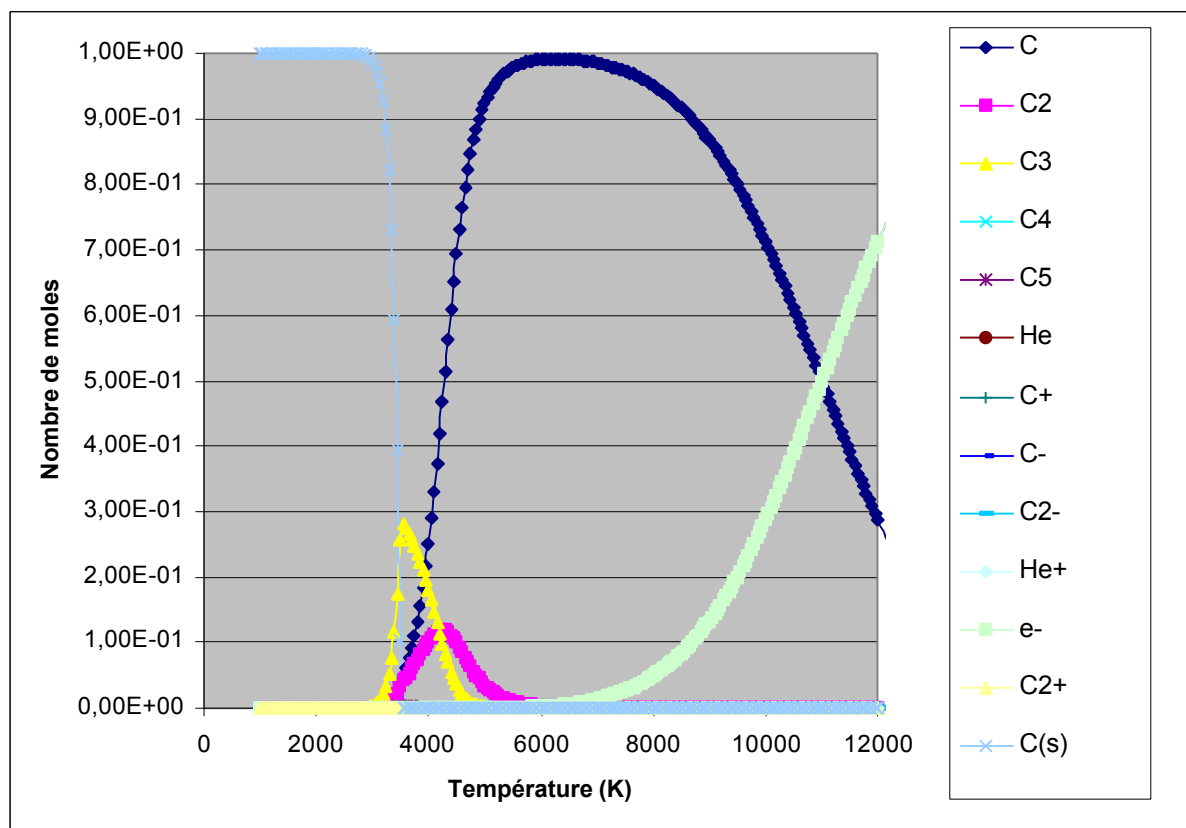


Figure 16 : Composition d'un mélange Carbone-Hélium à l'équilibre thermodynamique (C=1 mole : He=10 mole)

Une fois collectées dans le filtre, les « suies » sont analysées pour évaluer leur concentration en fullerènes. L'évaluation de la concentration en C₆₀ et C₇₀ est réalisée par extraction au toluène (Soxhlet) puis par spectrophotométrie UV-Vis, à partir des bandes d'adsorption à 330 et 470 nm et des coefficients d'extinction moléculaires de C₆₀ et C₇₀ purs (loi de BEER-LAMBERT).

Cette méthode très simple permet une évaluation très rapide de la concentration en C₆₀ et C₇₀ (environ 1 heure) avec une précision de l'ordre de 5 %.

Les résultats obtenus, qui se sont avérés extrêmement positifs, ont fait l'objet d'un brevet spécifique. Ces résultats sont synthétisés ci-dessous :

1. Faisabilité : la faisabilité de production de fullerènes par plasma à partir de carbone pulvérulent est démontrée
2. Capacité de production : des rendements de 5 % ont été obtenus avec des débits de carbone de 150 g/heure ce qui correspond à une capacité de production d'environ 7.5 par heure. Ces rendements sont de l'ordre de grandeur des rendements obtenus par les procédés à arc qui fonctionnent à la pression atmosphérique.
3. Composition : les pourcentages $C_{60} / C_{60} + C_{70}$ varient entre 75 et 85 % et du même ordre de grandeur que ceux obtenus par les divers procédés
4. Influence du gaz plasma : Dans l'ordre décroissant les rendements en fullerènes peuvent se classer hélium > argon > azote ce qui là encore est en accord avec les résultats obtenus par d'autres méthodes
5. Influence du précurseur : Les meilleurs rendements ont été obtenus avec des noirs de carbone de grande pureté

Ces résultats ont confirmé que la démarche consistant à injecter du carbone pulvérulent à travers un plasma thermique permettait la synthèse de fullerènes.

Les rendements et les taux de production obtenus à ce jour en font aujourd'hui un des rares procédés apte à produire des fullerènes en grande quantité. Dans cette perspective, l'extrapolation du procédé à une échelle supérieure est actuellement à l'étude. En particulier, la recirculation du carbone pourrait conduire à des coûts de productions très réduits puisque dans ce cas, l'essentiel du coût du produit fini serait relatif au coût de l'énergie pour la mise en œuvre de ce produit. La recirculation du carbone pose néanmoins le problème de la séparation fullerènes-suies qui à ce jour n'est pas totalement résolu et qui nécessitera des développements technologiques ultérieurs. Finalement, il est vraisemblable que des rendements supérieurs pourraient être obtenus en opérant à pression réduite puisque la même tendance est observée sans exception dans les procédés arc, laser et solaire.

3.4.3 Références bibliographiques

[ref 6] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., Nature, 318, 162 (1985).

[ref 7] Kroto, Science, 242, 1139 (1988).

[ref 8] Krätschmer, W., Lamb, L.D., Fostiropoulos, K., Huffman, D.R., Nature, 347, 154 (1990).

[ref 9] Guillard, T., Synthèse de Fullerènes et nanotubes de carbone par énergie solaire, mécanismes de formation et procédés d'élaboration, thèse de Doctorat de l'université de Perpignan, (2000).

[ref 10] Howard, J.B., Lafleur A.L., Maharovski, Y., Mitra S., Pope C.J., Yaday,, T.K., Carbon 30, 1183 (1992).

[ref 11] Dresselhaus M.S, Dresselhaus, G., Eklund, P.C., Science of Fullerenes and carbon naotubes, Academic press inc., (1996).

[ref 12] Chibante, L.F.P., Thess, A., Alford, J., Diener, M.D., Smalley, R.E., J. Phys. Chem., 97, 8696,(1993).

Nous donnons en annexe la copie d'un article publié en 2000 dans la revue Carbon.

L. FULCHERI , Y. SCHWOB, F. FABRY, G. FLAMANT, L.F.P. CHIBANTE, D. LAPLAZE, Fullerene Production in a 3 - Phase AC Plasma Process, Carbon 38 (2000) N°5, pp 797-803.

3.5 Nanotubes

3.5.1 Etat de l'art

Depuis leur découverte en 1991 par Lijima, comme sous-produits de la synthèse des fullerènes, les nanotubes de carbone ont suscité un intérêt au moins aussi important qu'après la découverte des fullerènes. En effet, on leur prédit des propriétés exceptionnelles dans de nombreuses applications : nanotechnologies, filtration, matériaux composites, stockage d'hydrogène, .. Ils se présentent sous forme de couches carbonées concentriques, parfaitement rectilignes, espacées de 0.34 nm.

Les trois principales méthodes de production de fullerènes : laser, arc électrique et solaire [ref 13] se sont avérées, moyennant certaines adaptations, aptes à synthétiser des nanotubes. En jouant sur les conditions expérimentales, il est possible de contrôler leur diamètre et le nombre de couches concentriques jusqu'à obtenir, dans certains cas des tubes mono paroi. Comme pour les fullerènes, un des obstacles majeurs est la difficulté à les produire en grande quantité. En effet, outre la faible capacité de production des procédés actuels, ils sont le plus souvent coproduits de façon minoritaire avec d'autres structures carbonées. Contrairement aux fullerènes, leur purification est fastidieuse et extrêmement délicate.

Parallèlement, il y a maintenant plusieurs dizaines d'années que l'on sait produire en quantité notable des filaments de carbone par décomposition catalytique des précurseurs carbonés tels que des hydrocarbures (méthane, éthylène, acétylène) ou le monoxyde de carbone. Le diamètre de ces filaments, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, varie essentiellement avec la taille des cristallites du catalyseur utilisé. C'est seulement en 1993, avec l'engouement suscité par la découverte des nanotubes que le procédé catalytique a été amélioré en vue de l'adapter à la production de nanotubes. Sachant que le diamètre du filament est largement déterminé par la dimension des cristallites du catalyseur, les efforts ont porté sur le contrôle et l'obtention de particules de catalyseur de petite taille. Une des méthodes consiste à imprégner un support inerte (alumine ou silice) avec une solution aqueuse d'un sel du métal ; après évaporation de l'eau, le produit est calciné puis réduit. Des nanotubes présentant des morphologies extrêmement variées peuvent ainsi être synthétisés. Cependant, contrairement aux procédés laser, arc et solaire, ces nanotubes présentent généralement d'importants défauts.

Le tableau suivant (Tableau 7) donne les principales caractéristiques des procédés de synthèse de nanotubes de carbone.

Procédé	Principe	Température (°C)	Pression	Continu / Batch
Catalytique	Décomposition catalytique d'un hydrocarbure	700 – 1,000	1 bar	Batch (Continu)
Arc	Ablation d'un barreau en graphite contenant un élément catalytique sous l'effet d'un arc électrique	~ 3,500	650 mbar	Batch
Laser	Ablation d'un barreau en graphite contenant un	~ 3,500	500 mbar	Batch

	élément catalytique sous l'effet d'un faisceau laser			
Solaire	Ablation d'un barreau en graphite contenant un élément catalytique sous l'effet d'un rayonnement solaire concentré	~ 3,500	400-600 mbar	Batch
Plasma	Vaporisation d'un précurseur carboné en présence de catalyseur à travers un plasma thermique	1,000 – 12,000	1 bar	Continu

Tableau 7 : Principales caractéristiques de procédés de synthèse de nanotubes de carbone
La figure suivante représente le schéma de principe d'un réacteur catalytique classique.

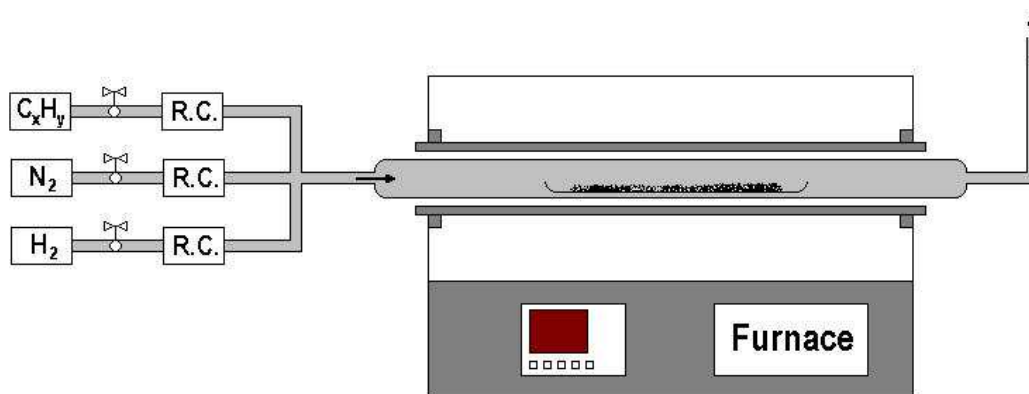


Figure 17 : Schéma de principe d'un réacteur catalytique

Le tableau ci-après (Tableau 8) présente les capacités de production actuelles des différents procédés développés en laboratoire telles que données par les différents partenaires du projet Européen NANOCOMP « Large Scale Synthesis of Carbon Nanotubes ».

Procédé	MWNT Capacité de production effective de la suie	SWNT Capacité de production effective de la suie	Pureté
Arc	100 mg / min	1000 mg / 2mn	50-80 %
Laser	-	100 mg / heure	> 80 %
Catalytique	1 à 5 g /heure dépendant du type	500 mg/heure	50-80 %

Tableau 8 : Principales caractéristiques de procédés de synthèse de nanotubes de carbone

De très nombreux modèles de croissance ont été proposés et, là encore, nous n'allons pas ici développer les différentes théories tant la littérature sur le sujet est abondante et souvent très controversée.

Deux grandes théories se partagent l'essentiel des publications sur le sujet. La première, basée sur une croissance en phase gazeuse, assimile la formation des tubes à la synthèse des fullerènes et considère que la croissance sous forme de tubes plutôt que sous forme de fullerènes résulte d'un ou plusieurs facteurs introduisant une anisotropie dans la zone de formation favorisant une croissance directionnelle axisymétrique.

La seconde théorie, est basée sur une croissance en phase liquide. Cette théorie, qui s'appuie sur des considérations thermodynamiques fait l'hypothèse d'un mécanisme de formation du carbone par ségrégation lors du refroidissement d'un mélange carbone-catalyseur à l'état liquide.

Pour un état de l'art complet présentant les différents modèles proposés, on pourra en particulier se référer à [ref 14].

3.5.2 Synthèse de nanotubes par plasma

Les premières expériences visant à produire des nanotubes par plasma triphasé datent du mois de Décembre 2001 à Sophia-Antipolis dans le cadre d'un important programme de recherche Européen.

Comme pour la synthèse de fullerènes, l'approche consiste à injecter un précurseur carboné en présence d'un élément catalytique à travers un plasma afin d'en assurer sa vaporisation (cas carbone solide) ou sa décomposition (cas hydrocarbure) puis de réaliser sa condensation par refroidissement et son extraction jusqu'à un dispositif de filtration.

L'installation est basée sur la technologie plasma initialement développée pour la production de noirs de carbone et de fullerènes.

Conditions opératoires

Dans une première phase exploratoire, une campagne d'expérimentation à partir des paramètres opératoires suivants a été effectuée :

- précurseur carboné : Noirs de carbone et éthylène
- apport de l'élément catalytique : Dépôt sur les noirs de carbone ou sous forme de poudre métallique ajoutée au précurseur carboné
- type de catalyseur : Ni, Co, Ni-Co, Y, Ni-Y
- gaz plasma : Hélium, Azote
- injection : axiale
- zone d'aspiration (Haute ou Basse)
- conditions électriques : courant / tension
- débits gaz plasma : injecteur / torches / gainage
- débit précurseur carbone

La zone d'aspiration « haute » correspond à une aspiration en entrée de tuyère à environ 30 cm en aval du pied des électrodes. Cette zone correspond à des températures très élevées et des vitesses de trempe très rapides.

La zone d'aspiration « basse » correspond à une aspiration en sortie de tuyère à environ 1 m en aval du pied des électrodes. Cette zone correspond à des températures plus basses et des vitesses de trempe plus lentes.

Le tableau suivant regroupe l'ensemble des expérimentations « nanotubes » conduites entre le 4 décembre 2001 et le 10 juillet 2002.

Date	Gaz plasma	Précurseur carboné	Catalyseur	Aspiration
04-déc-01	Hélium @ 6/3	Noir de carbone @ 100 g/h	Ni (coating)	Bas
06-déc-01	Hélium @ 2/2	Noir de carbone @ 100 g/h	Ni (coating)	Bas
12-déc-01	Hélium @ 2/2	Noir de carbone @ 100 g/h	Ni (coating)	Haut
22-jan-02	Hélium @ 2/2	Noir de carbone @ 100 g/h	Ni/Co (coating)	Haut
23-jan-02	Hélium @ 2/2	Noir de carbone @ 100 g/h	Ni/Co (coating)	Bas
25-jan-02	Hélium @ 6/3	Noir de carbone @ 100 g/h	Ni/Co (coating)	Bas
28-jan-02	Azote @ 2/2	Noir de carbone @ 100 g/h	Ni/Co (coating)	Bas
29-jan-02	Hélium @ 2/2	Noir de carbone @ 100 g/h	Co (coating)	Bas
30-jan-02	Hélium @ 6/3	Noir de carbone @ 100 g/h	Co (coating)	Bas
31-jan-02	Hélium @ 2/2	Noir de carbone @ 100 g/h	Co (coating)	Haut
04-fév-02	Hélium @ 2/2	Noir de carbone @ 100 g/h	Ni/Y (coating)	Haut
07-fév-02	Hélium @ 2/2	Noir de carbone @ 100 g/h	Ni/Y (coating)	Bas
08-fév-02	Hélium @ 6/3	Noir de carbone @ 100 g/h	Ni/Y (coating)	Bas
12-fév-02	Hélium @ 2/2	Y50 @ 100 g/h	Ni poudre	Bas
19-fév-02	Hélium @ 6/3	Y50 @ 100 g/h	Ni poudre	Bas
21-fév-02	Hélium @ 2/2	Y50 @ 100 g/h	Ni poudre	Haut
25-juin-02	Hélium @ 2/2/2	C ₂ H ₄ @ 250 g/h	Ni/Co poudre	Bas
04-juil-02	Hélium @ 1/1/1	C ₂ H ₄ @ 250 g/h	Ni/Co poudre	Bas
10-juil-02	Azote @ 2/1/1	Y50 @ 100 g/h	Ni/Co poudre	Bas

Tableau 9 : Liste des expérimentations « nanotubes » conduites entre le 4 décembre 2001 et le 10 juillet 2002.

Plus d'une centaine d'échantillons correspondant à des conditions opératoires différentes ont été synthétisés à ce jour. Pour chaque expérimentation, des échantillons sont systématiquement prélevés dans cinq zones différentes représentées sur la Figure 18. Chaque zone de prélèvement correspondant à des produits ayant subi « histoires » thermiques très différentes :

1. filtre
2. système de trempe
3. cendrier
4. tuyère en graphite
5. électrodes

3.5.3 Typologie des structures obtenues

3.5.3.1 Nanostructures de type « noir de carbone »

Les figures suivantes (Figure 19 et Figure 20) présentent deux micrographies obtenues par MEB, caractéristiques de structures de type « noirs de carbone ». Dans la plupart des essais, ces structures sont majoritaires, notamment dans les échantillons collectés dans le filtre. A cette résolution, aucune structure de type tube ou fibre n'est observable. Par ailleurs, il est très difficile de distinguer si ces structures diffèrent ou non des structures initiales. Cependant certaines analyses macroscopiques, comme la surface BET, apportent des renseignements très intéressants et l'on observe, dans certains cas, une importante variation de la surface BET qui peut aller jusqu'à $180 \text{ m}^2/\text{g}$ ce qui est tout à fait exceptionnel pour ce type de structure compte tenu de la surface spécifique du précurseur initial : de l'ordre de $80 \text{ m}^2/\text{g}$.

Des analyses à plus haute résolution par MET ont été réalisées sur un nombre limité de ces échantillons. Dans certains échantillons, ces analyses ont montré la présence de nanotubes mono-feuillet isolés ou regroupés sous forme de fagots.

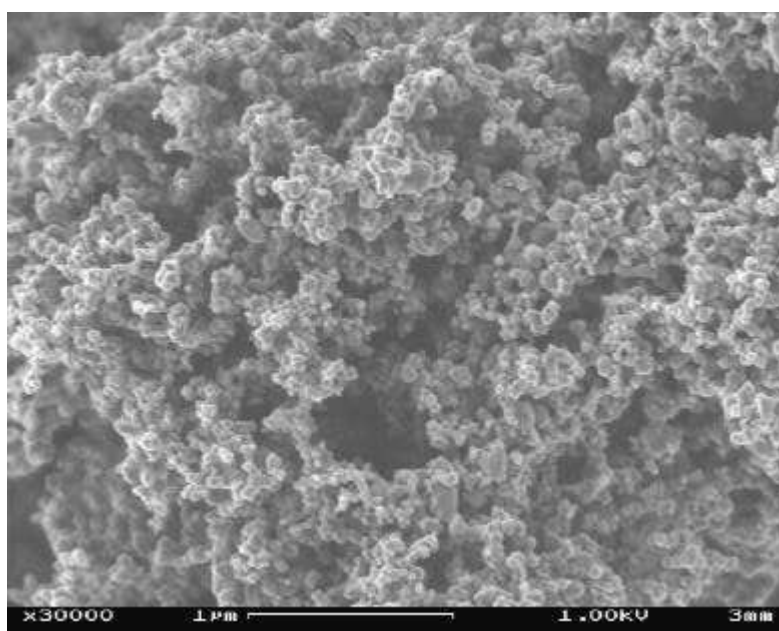


Figure 19 : Observation MEB d'un échantillon de type « noirs de carbone »

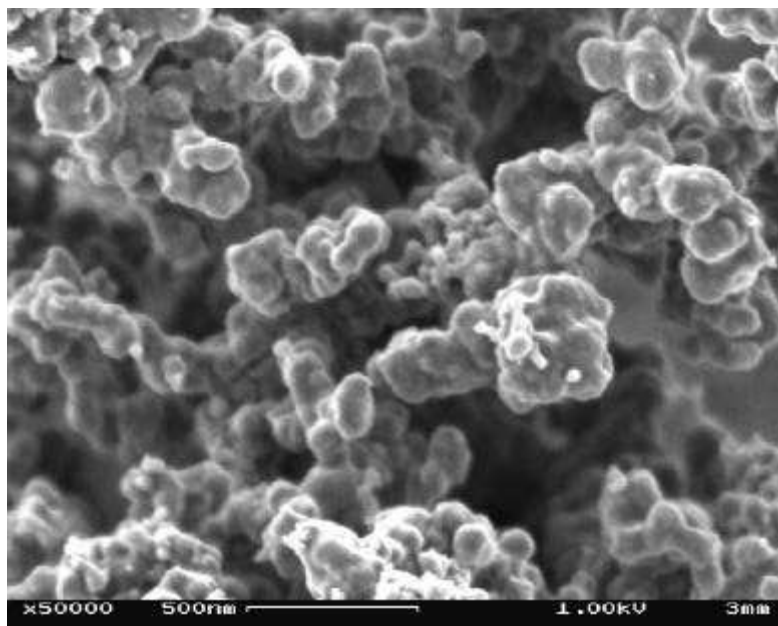


Figure 20 : Observation MEB d'un échantillon de type « noirs de carbone »

3.5.3.2 *Nanotubes (nanofibres) de type « bamboo »*

Dans de nombreux échantillons, principalement sur les échantillons prélevés sur les électrodes et sur les parois en graphite du réacteur, des structures de type « tubes » ou « fibres » ont été observées. Comme le montre le Tableau 11, ce type de structure semble être majoritairement produit lorsque du Nickel ou un mélange contenant du nickel est utilisé comme catalyseur.

Les figures suivantes (Figure 21 et Figure 22) obtenues par MEB représentent ce type de structures dont la longueur peut aller jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres et le diamètre varier entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. Certains de ces tubes comme on le voit notamment sur la Figure 22 paraissent ouverts alors que d'autres (Figure 24, Figure 25, et Figure 26) sont terminés par des particules de catalyseur.



Figure 21 : Observation MEB d'un échantillon collecté sur les électrodes (échantillon 221, hélium, nickel, zone d'aspiration « basse »)



Figure 22 : Observation MEB d'un échantillon collecté sur les électrodes (échantillon 221, hélium, nickel, zone d'aspiration « basse »)

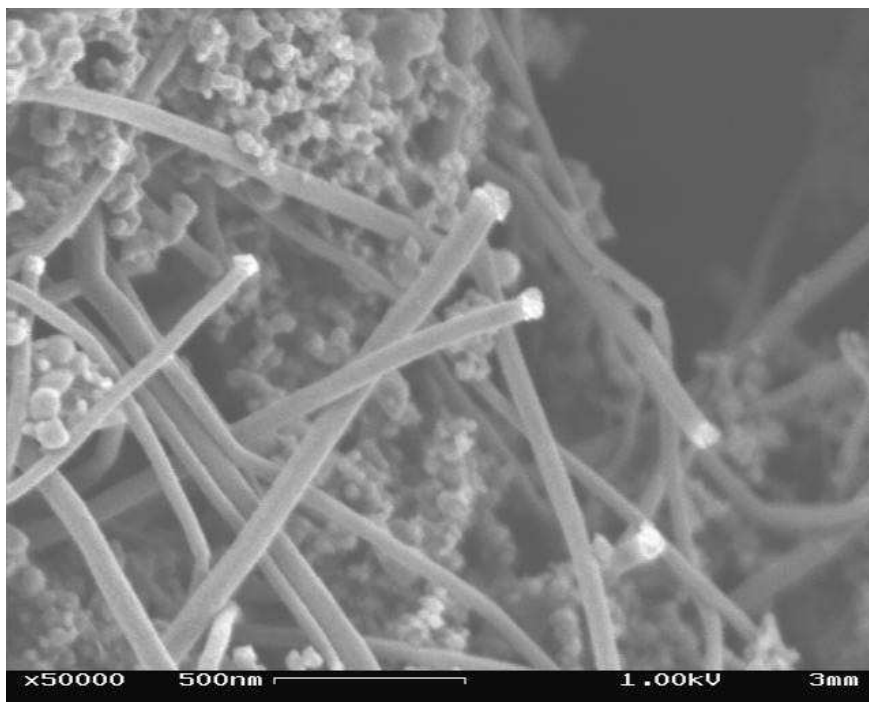


Figure 23 : Observation MEB d'un échantillon collecté sur les parois du réacteur en graphite (échantillon 226, hélium, nickel, zone d'aspiration « basse »)

L'observation des échantillons par microscopie électronique à transmission montre que ces structures sont constituées de carbone multi-feuillets de type « bamboo ». Les parois de chaque compartiment sont constituées d'environ une vingtaine de couches de graphène (Figure 27) . Le modèle de croissance de ce type de structure le plus communément admis et notamment celui proposé par [ref 14] et [ref 15] est représenté sur la Figure 28. Ce modèle est basé sur une absorption de carbone vapeur sur la surface du catalyseur liquide, sur la diffusion du carbone à l'intérieur de la particule et sur la ségrégation du carbone à l'autre bout de la particule conduisant à la croissance de la structure. Ce processus de ségrégation est similaire à celui proposé par Oberlin et al. pour la préparation de fibres de carbone par décomposition thermique d'hydrocarbures. La principale différence est que dans le cas des structures de type « bamboo », la croissance est intermittente alors qu'elle est continue dans le cas des fibres pyrolytiques.

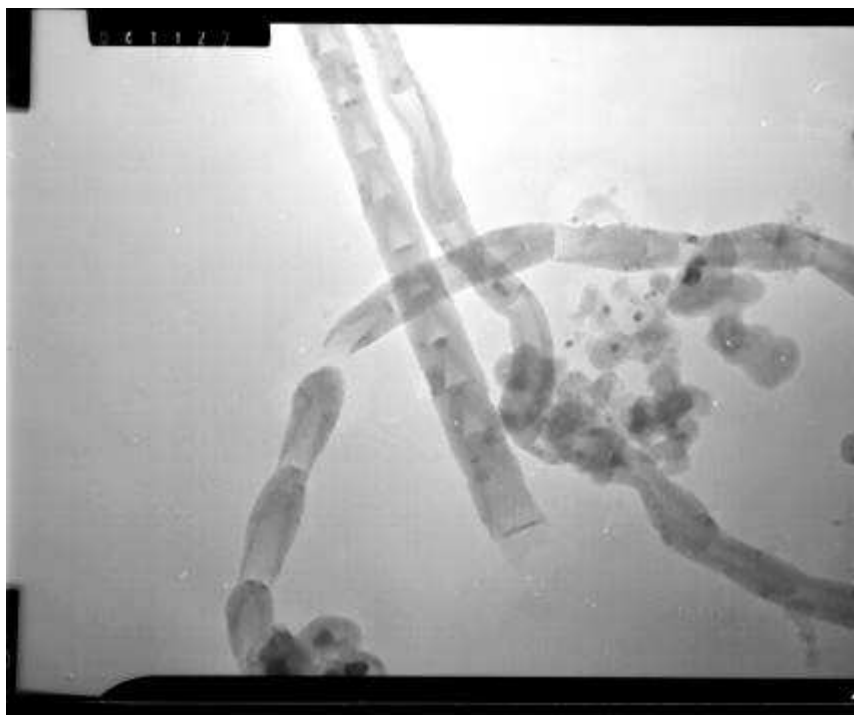


Figure 24 : Observation MET d'un échantillon de type « bamboo » collecté sur les électrodes (échantillon 221, hélium, nickel, zone d'aspiration « basse »)

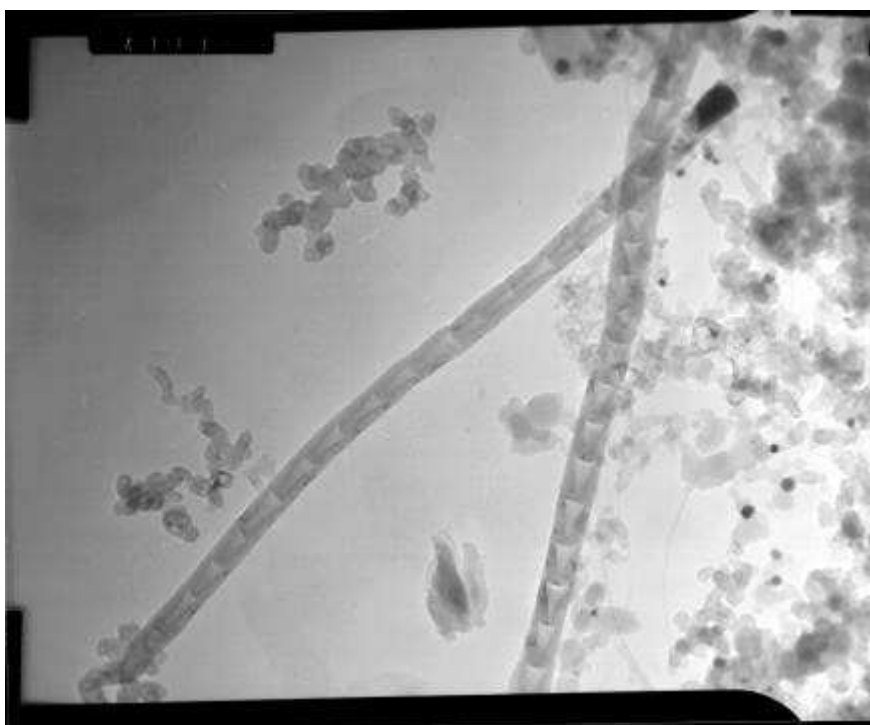


Figure 25 : Observation MET d'un échantillon de type « bamboo » collecté sur les parois du réacteur en graphite (échantillon 226, hélium, nickel-cobalt, zone d'aspiration « basse »)

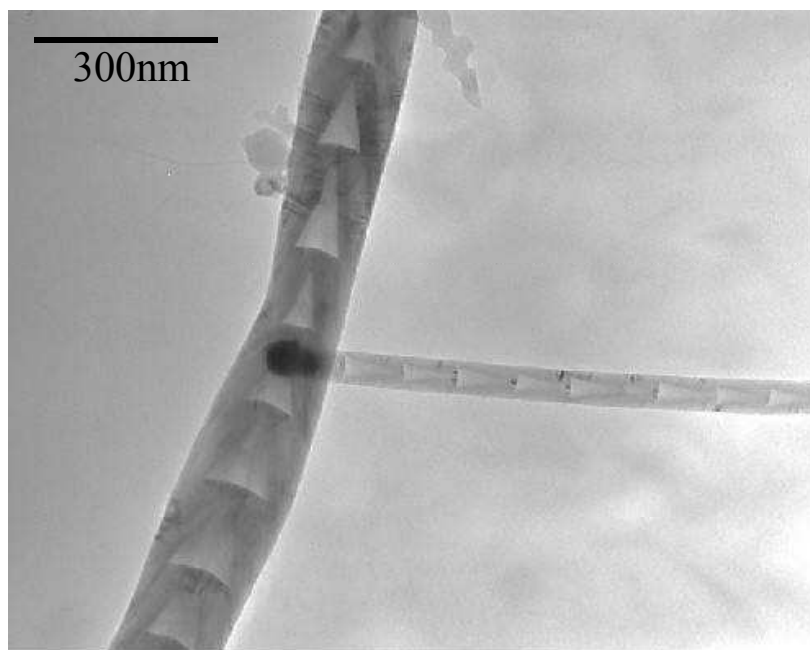


Figure 26 : Observation MET d'un détail d'une croissance de type « bamboo » à partir d'une particule de catalyseur

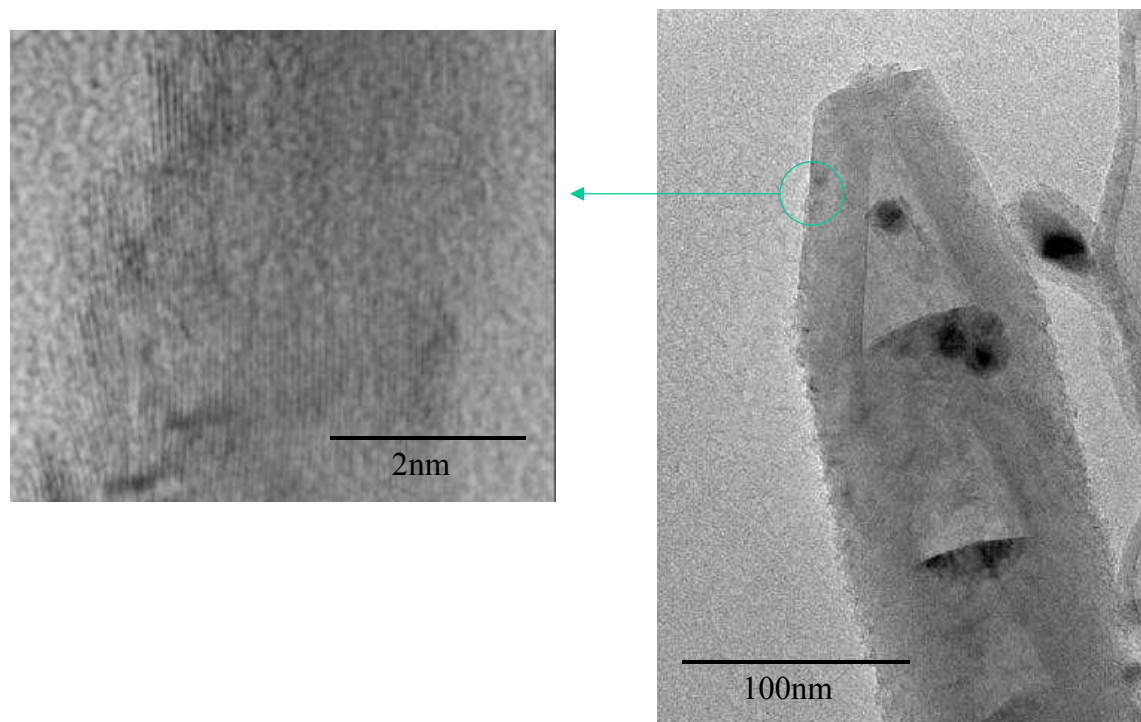


Figure 27 : Observation MET d'un détail d'une croissance de type « bamboo »

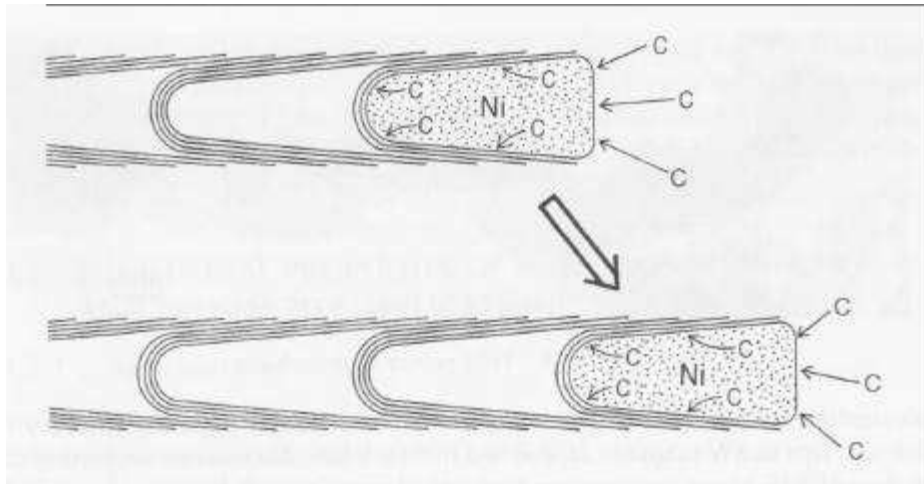


Figure 28 : Modèle de croissance de tubes de type « bamboo » d'après [ref 14]

3.5.3.3 Nanotubes (nanofibres) de type « collier de perles »

Il s'agit incontestablement à ce jour, des structures les plus surprenantes et les plus fascinantes qui aient été synthétisées par le procédé plasma. Ces structures, qui ont pour la première fois été observées et décrites par Charlier et Hanako n'ont, à notre connaissance, jamais été décrites auparavant.

Les figures suivantes (Figure 29 et Figure 30) obtenues par MEB représentent ce type de structure dont la longueur dépasse généralement plusieurs dizaines de micromètres et le diamètre moyen est de l'ordre d'environ 50 nanomètres. Ces structures, qui se présentent sous la forme de colliers de perles, ont été synthétisées en grande quantité sur les parois du réacteur en graphite, les refroidisseurs et les électrodes, au cours d'expérimentations conduites en utilisant de l'azote comme gaz plasma et un mélange nickel-cobalt comme catalyseur.

Les figures suivantes (Figure 31 à Figure 33) obtenues par MET, montrent que ces structures sont constituées de couches de graphènes concentriques très bien organisées : le nombre de couches pouvant dépasser 50. On observe que la plupart des « perles » sont creuses alors que d'autres sont remplies de catalyseur. La Figure 34, obtenue par HRTEM, montre de façon très claire l'organisation de ces couches et indique l'arrangement de ces couches au niveau de l'intersection entre deux structures successives (perles).

La Figure 35 obtenue par HRTEM représente le détail d'une « perle » remplie de catalyseur et montre que le catalyseur présente une organisation cristalline quasi parfaite.

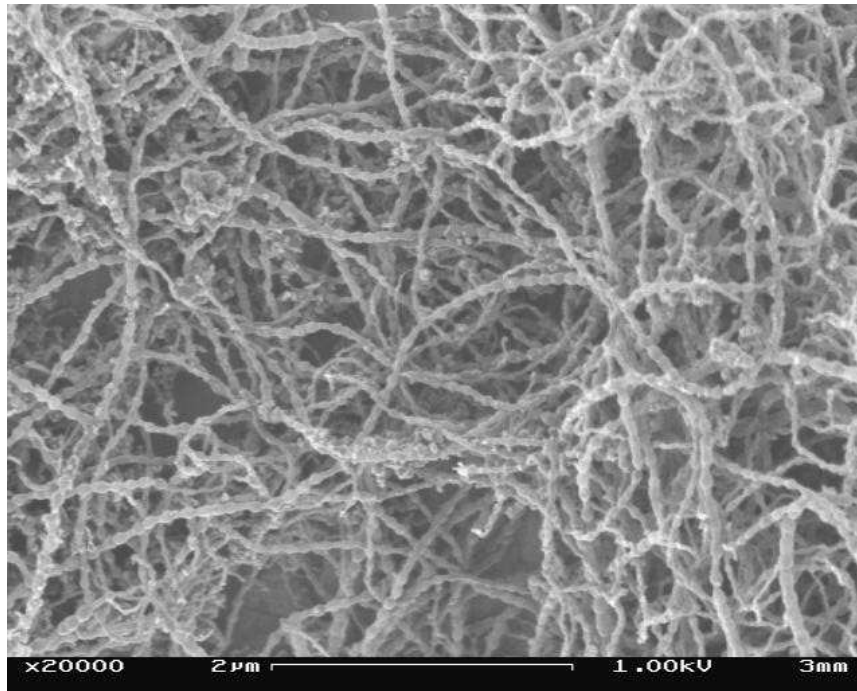


Figure 29 : Observation MEB d'une structure de type « collier de perles » (échantillon 255, azote, nickel-cobalt, zone d'aspiration « basse »)

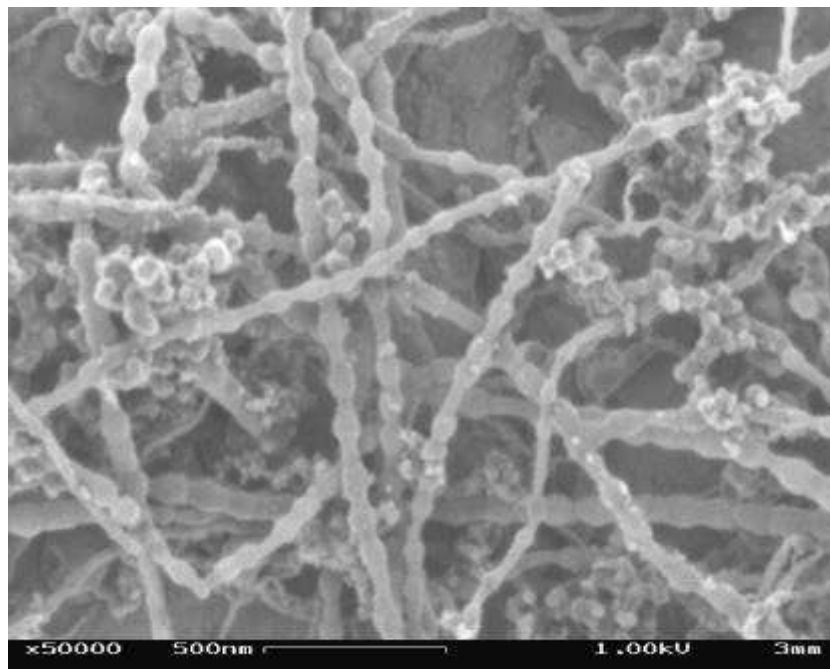


Figure 30 : Observation MEB d'une structure de type « collier de perles » (échantillon 255, azote, nickel-cobalt, zone d'aspiration « basse »)

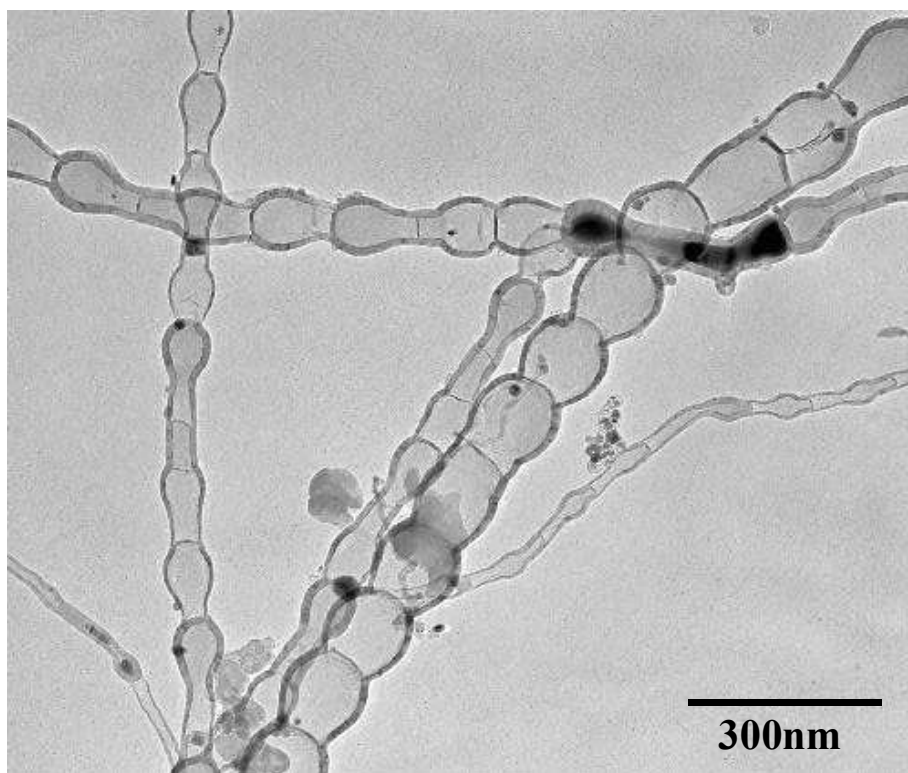


Figure 31 : Observation MET d'une structure de type « collier de perles » (échantillon 255, azote, nickel-cobalt, zone d'aspiration « basse »)

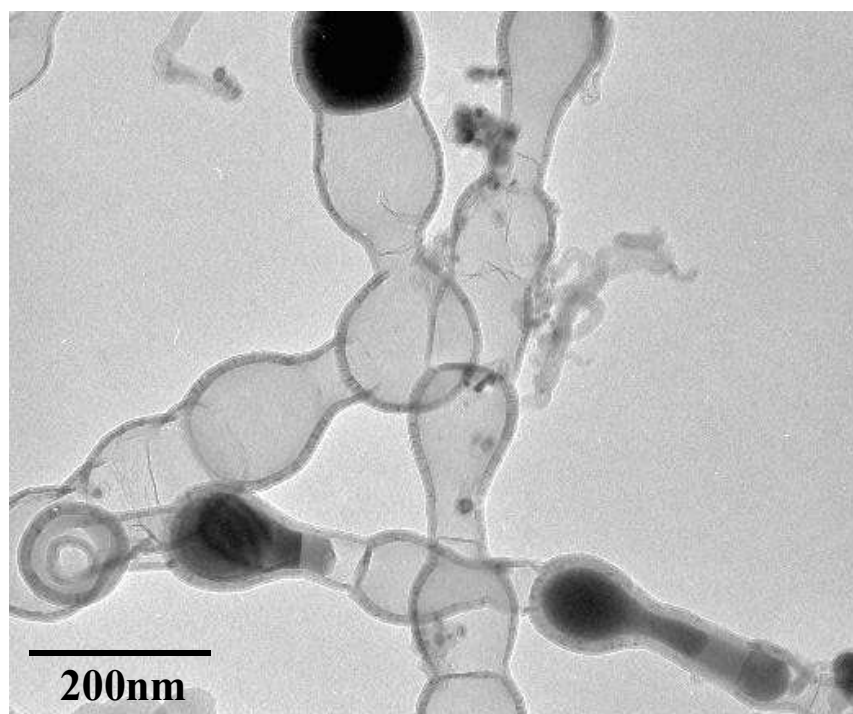


Figure 32 : Observation MET d'une structure de type « collier de perles » (échantillon 255, azote, nickel-cobalt, zone d'aspiration « basse »)

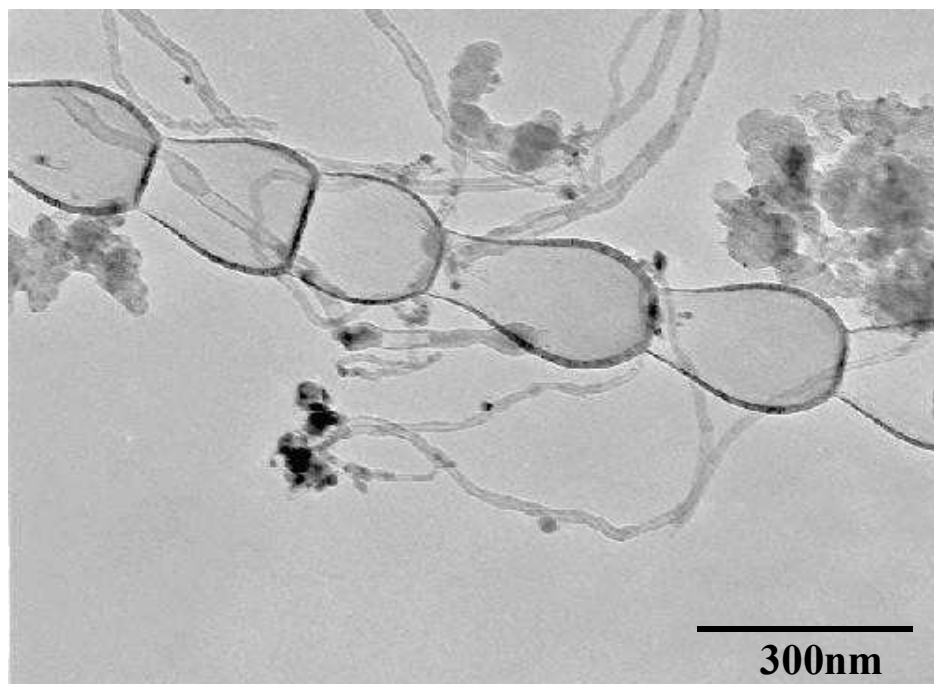


Figure 33 : Observation MET d'une structure de type « collier de perles » (échantillon 255, azote, nickel-cobalt, zone d'aspiration « basse »)

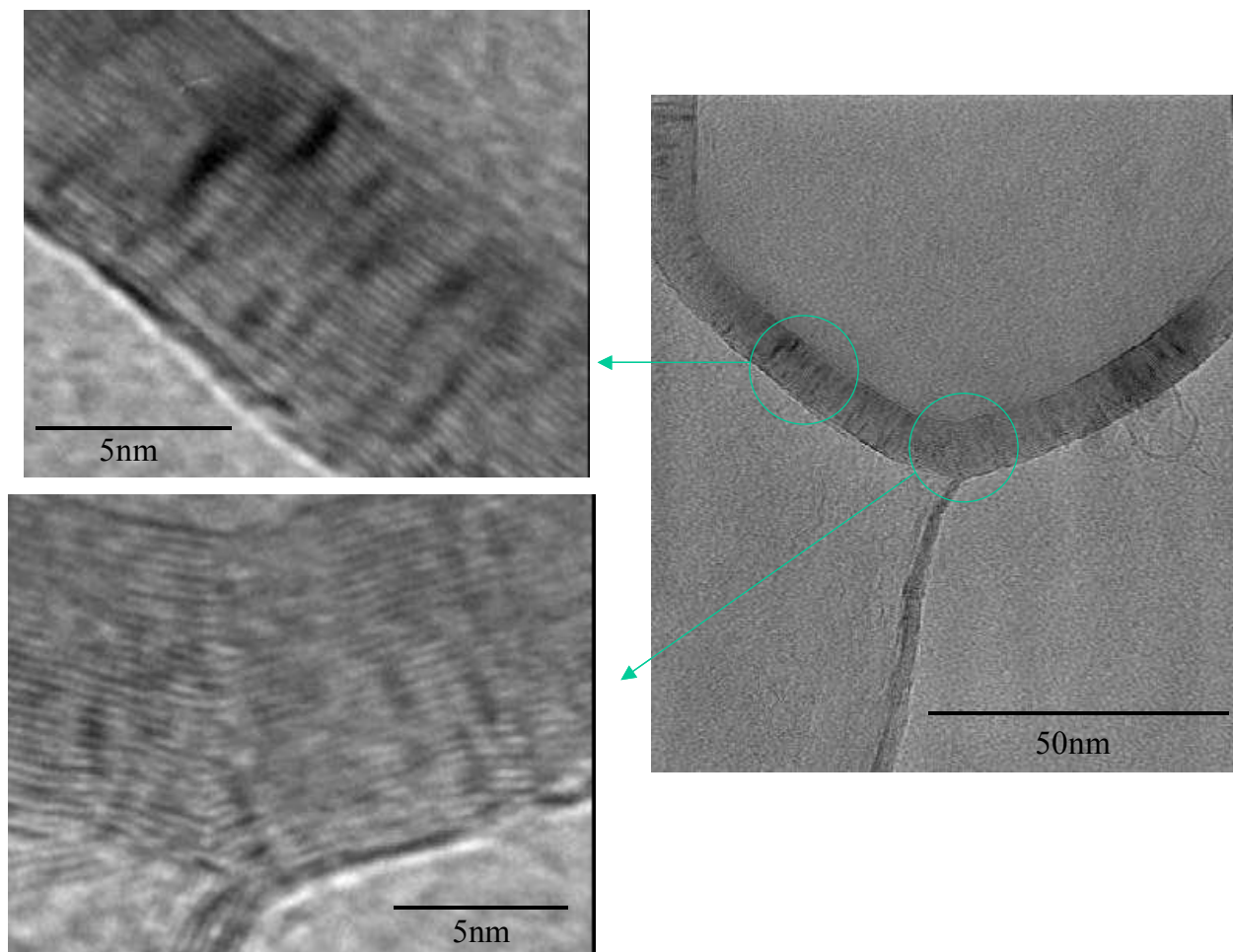


Figure 34 : Observation MET-HR d'une « perle » (échantillon 255, azote, nickel-cobalt, zone d'aspiration « basse »)

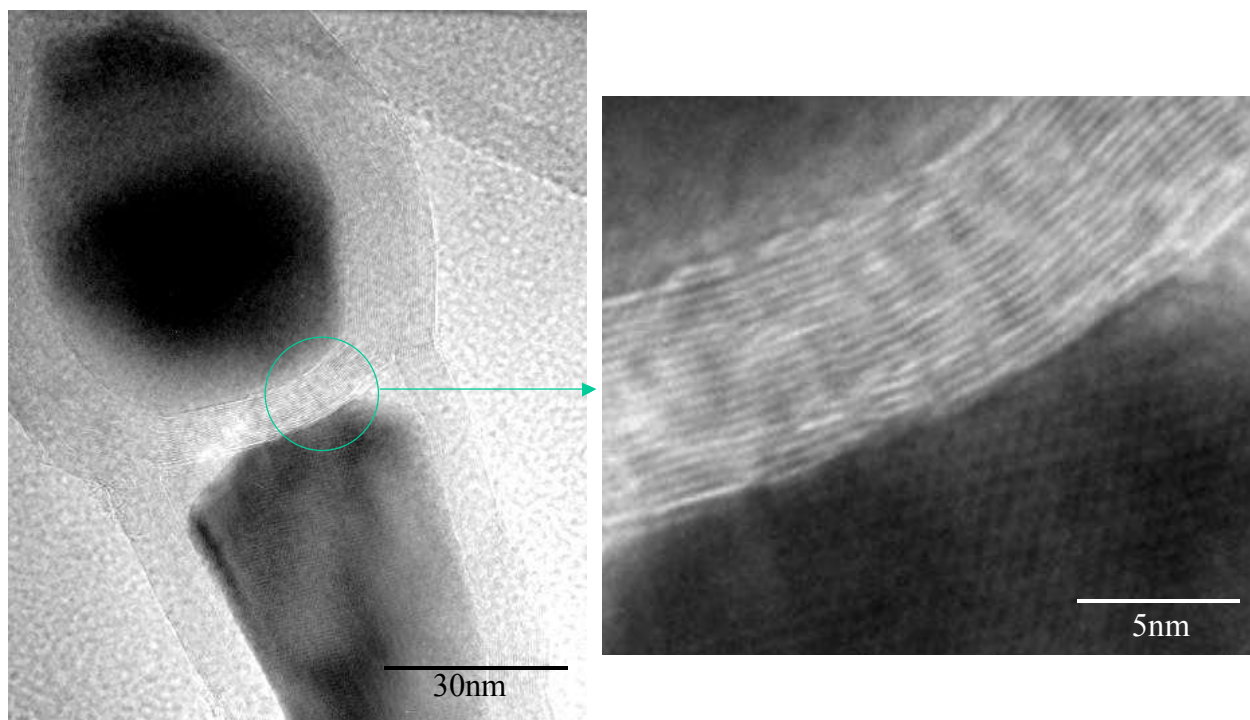


Figure 35 : Observation MET-HR d'une « perle » remplie de catalyseur (échantillon 255, azote, nickel-cobalt, zone d'aspiration « basse »)

Comme nous l'avons évoqué plus haut, ce type de structure semble ne jamais avoir été décrit auparavant. Des structures voisines présentant un certain nombre de similitudes avec les nanostructures plasma ont bien été décrites notamment par Ebbesen [ref 14]. Cependant, les structures décrites « nanochains » sont loin de présenter la même organisation des couches de graphène. Récemment, des structures très voisines ont bien été décrites dans un article publié par Ma, Bendo et Sato [ref 17] mais il s'agissait de structures de Nitrure de Bore et non de carbone pur.

Ce nouveau type de structure est loin d'être parfaitement caractérisé et décrit et de très nombreuses analyses sont en cours dans plusieurs laboratoires Européens. Si le processus de croissance semble voisin du processus de croissance des structures de type « bamboo », de nombreuses questions restent ouvertes et en particulier quel est le rôle de l'azote ? A ce sujet, plusieurs hypothèses peuvent être envisagées :

1. **Aspect thermique :** les conditions de température dans l'écoulement à l'intérieur du réacteur sont radicalement différentes entre les expériences réalisées avec le l'hélium et les expériences réalisées avec de l'azote. En particulier, la puissance dissipée dans le réacteur est environ trois fois plus élevée dans le cas azote que dans le cas hélium ce qui résulte d'une tension d'arc nettement plus élevée.
2. **Aspect chimique :** contrairement au cas de l'hélium, de très nombreuses espèces stables carbone-azote existent à haute température. C'est notamment le cas de CN. Ce précurseur pourrait jouer un rôle dans le processus de croissance de ce type de structure.

3.5.3.4 Tentative d'évaluation quantitative

Nous avons représenté sur le tableau suivant (Tableau 11), une tentative d'évaluation quantitative des structures de type « bamboo » et « colliers de perles » observées par MEB dans les différents échantillons.

Comme nous l'avons évoqué plus haut, les structures de type « colliers de perles » ont été exclusivement observés à partir des expériences conduites avec de l'azote comme gaz plasma.

Les structures de type « bamboo » ont été observées dans la plupart des expérimentations réalisées avec du nickel comme catalyseur (nickel seul, nickel-cobalt, nickel-yttrium) en plus ou moins grande quantité dans les diverses parties du réacteur. Les expérimentation réalisées avec du cobalt seul semblent très peu favorables à la formation de ce type de structures et les quelques structures observées peuvent tout à fait s'expliquer par des contaminations croisées.

Date	Catalys.	Asp.	Filtre	Cendrier	Elect.	Parois graphite	Refroidis
04-déc-01	Ni	Bas	219	220	221	222	
06-déc-01	Ni	Bas	223	224	225	226	
12-déc-01	Ni	Haut	227	228	229	230	231
22-jan-02	Ni/Co	Haut	233	234	235	237	238
23-jan-02	Ni/Co	Bas	239	240	241	243	244
25-jan-02	Ni/Co	Bas	245	246	247	249	250
28-jan-02	Ni/Co	Bas	251	252-253	254	255	256
29-jan-02	Co	Bas	258	259	260	259	261
30-jan-02	Co	Bas	262	263	264	265	266
31-jan-02	Co	Haut	267	268	269	271	272-273
04-fév-02	Ni/Y	Haut	276	277	278	280	281-282
07-fév-02	Ni/Y	Bas	283	284	285	286	
08-fév-02	Ni/Y	Bas	287	288	289	290	291
12-fév-02	Ni	Bas	293	294	296	297	298
19-fév-02	Ni	Bas	299	300	301	302	303
21-fév-02	Ni	Haut	304			306	307-308
25-juin-02	Ni/Co	Bas	348	349	351	350	
04-juil-02	Ni/Co	Bas	352	353	354	355	
10-juil-02	Ni/Co	Bas					

légende

	Très peu ou peu de structures visibles par MEB
	Peu de structures visibles par MEB
	Nombre moyen de structures visibles par MEB
	Nombre élevé de structures visibles par MEB
	Nombre très élevé de structures visibles par MEB
	Pas d'analyse MEB

Tableau 11 : Evaluation quantitative des structures de type nnaotubes ou nanofibres observées par MEB dans les différents échantillons

3.5.3.5 Nanotubes mono-feuillets

Comme nous l'avons évoqué plus haut, la recherche de tubes mono-feuillets ou constitués d'un nombre réduit de feuillets n'a, à ce jour, pas fait l'objet d'analyses systématiques. En effet, cette recherche peut difficilement être réalisée par microscopie électronique à balayage et nécessite le plus souvent des analyses en transmission voire en transmission à haute résolution.

A titre d'exemple, la Figure 36 obtenue par microscopie électronique à transmission, est relative à un échantillon collecté sur les électrodes avec du nickel comme catalyseur. Cette figure représente des nanotubes, vraisemblablement mono-paroi, regroupés sous forme de fagots.

Les Figure 37 et Figure 38, obtenues par microscopie électronique à transmission à haute résolution, sont relatives à un échantillon collecté dans le filtre avec du cobalt comme catalyseur. Ces micrographies montrent la présence de nanotubes mono paroi isolés ainsi que la présence d'un dépôt de carbone « amorphe » sur un ensemble de nanotubes regroupés en fagots.

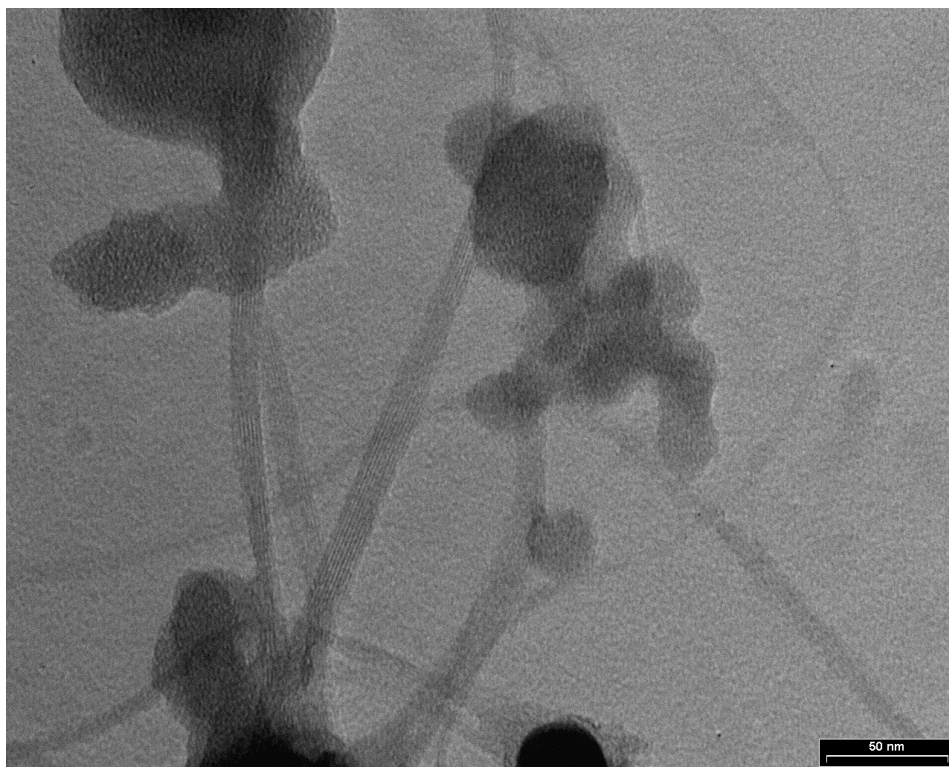


Figure 36 : Observation par MET-Haute Résolution d'un échantillon collecté sur les électrodes (échantillon 296, hélium, nickel, zone d'aspiration « basse »)



Figure 37 : Observation par MET-Haute Résolution d'un échantillon collecté dans le filtre en sortie de réacteur (échantillon 267, hélium, cobalt, zone d'aspiration « basse »)

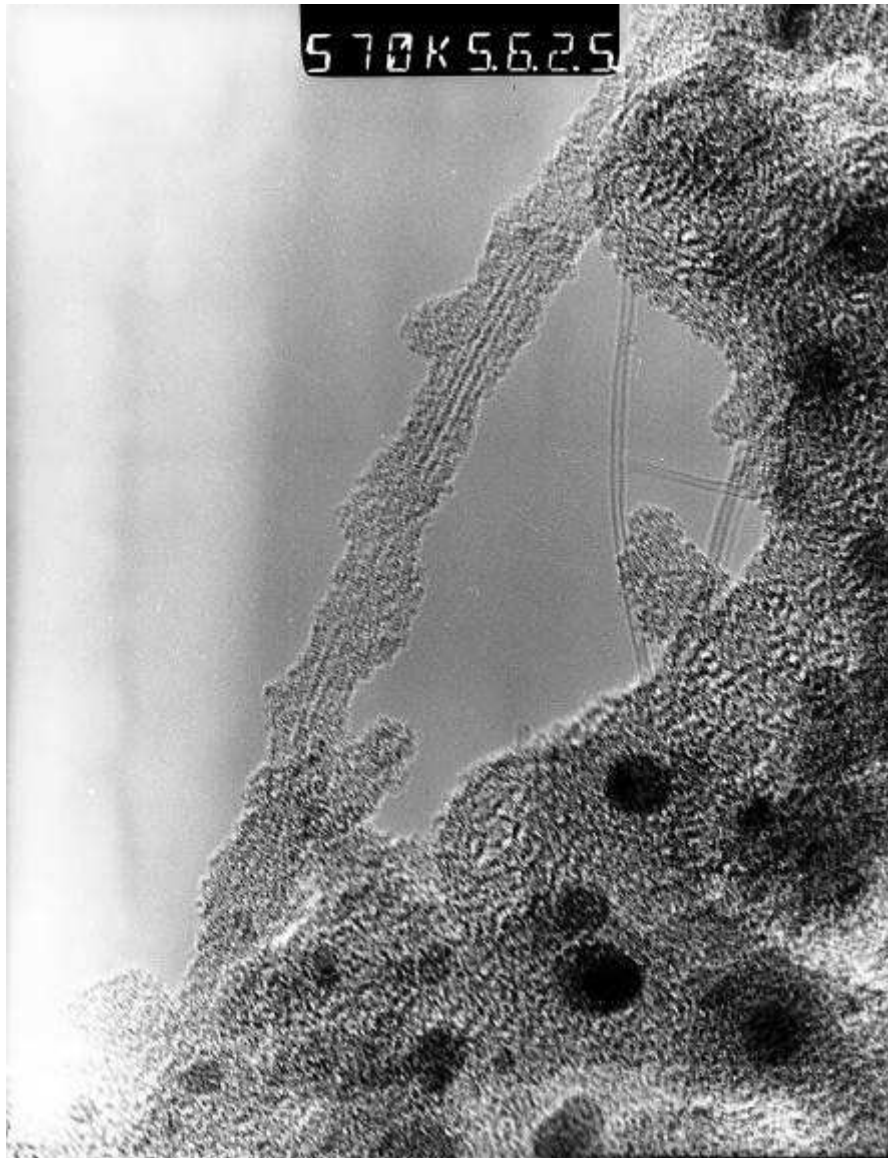


Figure 38 : Observation par MET-Haute Résolution d'un «échantillon collecté dans le filtre en sortie de réacteur (échantillon 267, hélium, cobalt, zone d'aspiration « basse »)

3.5.3.6 *Autres curiosités...*

De grosses structures d'environ une centaine de micromètres telles que représentées sur la Figure 39 présentant un aspect en « chou fleur » ont été observées dans plusieurs échantillons. Ce type de structure, très caractéristique, est vraisemblablement constitué de carbone pyrolytique encore appelé pyrocarbone. Ces structures, décrites depuis très longtemps sont obtenues par craquage thermique d'un gaz carboné ou de vapeur de carbone au contact d'un support. Une étude détaillée de ce type structure est donnée par Trombel et Rappeneau dans l'ouvrage [ref 18] . Nous citons ci-après quelques lignes relatives issues de cet ouvrage relatives à l'élaboration de ces matériaux. La description des conditions d'obtention correspond tout à fait à des conditions qui peuvent exister à l'intérieur du réacteur plasma.

Si l'on place un matériau carboné dans des conditions de température et de pression où il est hors équilibre on peut observer soit un dépôt de carbone pulvérulent (noir) soit un dépôt

compact sur paroi (pyrocarbone, soit les deux simultanément. La réaction de craquage sera conduite de manière à éviter la production de « noir » dans le gaz et à favoriser la dépôt sur la paroi. Comme dans toutes les réactions de dépôt chimique en phase vapeur, on y parvient en maintenant une concentration faible en composé actif. On peut :

- soit diluer le composé actif dans un gaz porteur : hydrogène, azote, argon ou hélium,
- -...

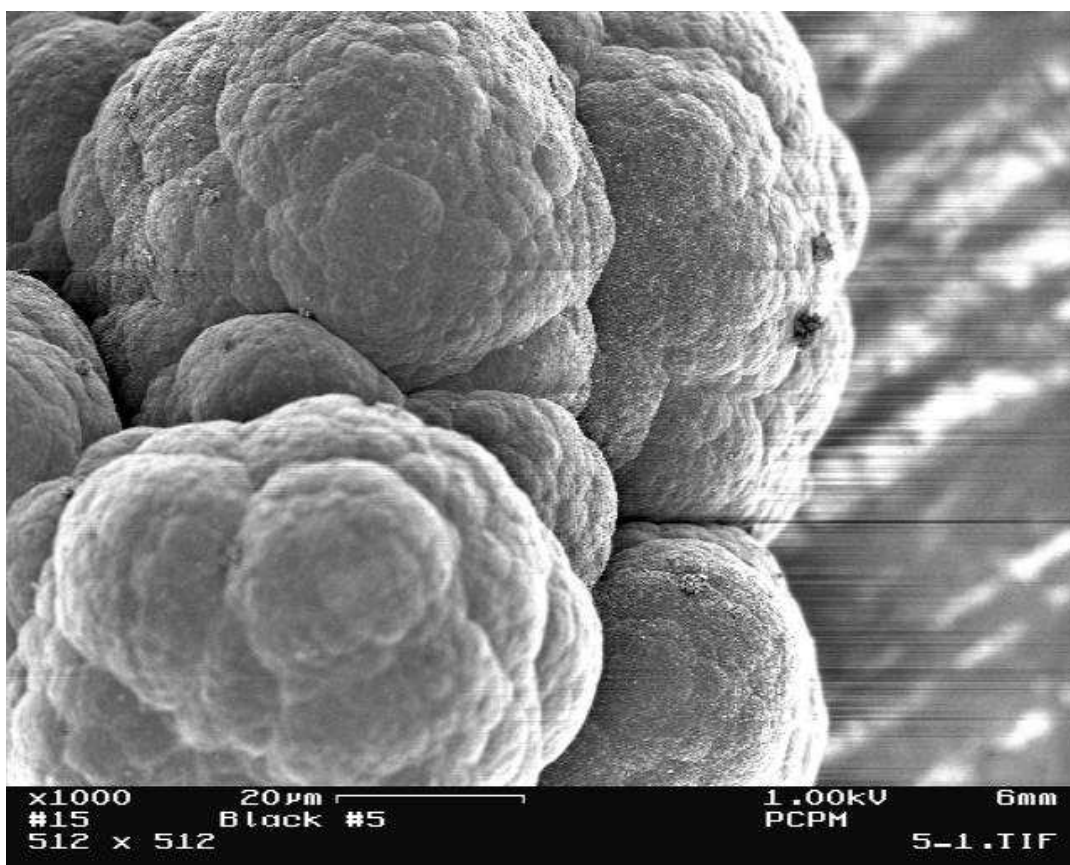


Figure 39 : Observation MEB d'un échantillon collecté dans le cendrier présentant un aspect en « choux fleur » (échantillon 5, hélium, sans catalyseur, zone d'aspiration « basse »)

Nous donnons ci après deux autres exemples de structures qui ont été observées mais non totalement interprétées. Le premier type de structure, représenté sur la Figure 40, a été observé dans plusieurs échantillons du filtre dans des expériences « fullerènes » sans métal catalyseur. Les analyses de cet échantillon ont montré une forte teneur en fullerènes et il pourrait s'agit de cristaux de C_{60} mais cette hypothèse demanderait à être vérifiée.

La Figure 41 représente une observation MEB d'un échantillon collecté sur les électrodes au cours d'expériences sans catalyseur (fullerènes). Cette micrographie laisse apparaître des croissances radiales conduisant à une apparence de type « oursin ». Des croissances de ce type formés de nanotubes mono paroi ont été décrites mais il pourrait tout aussi bien s'agir d'un artefact d'analyse.

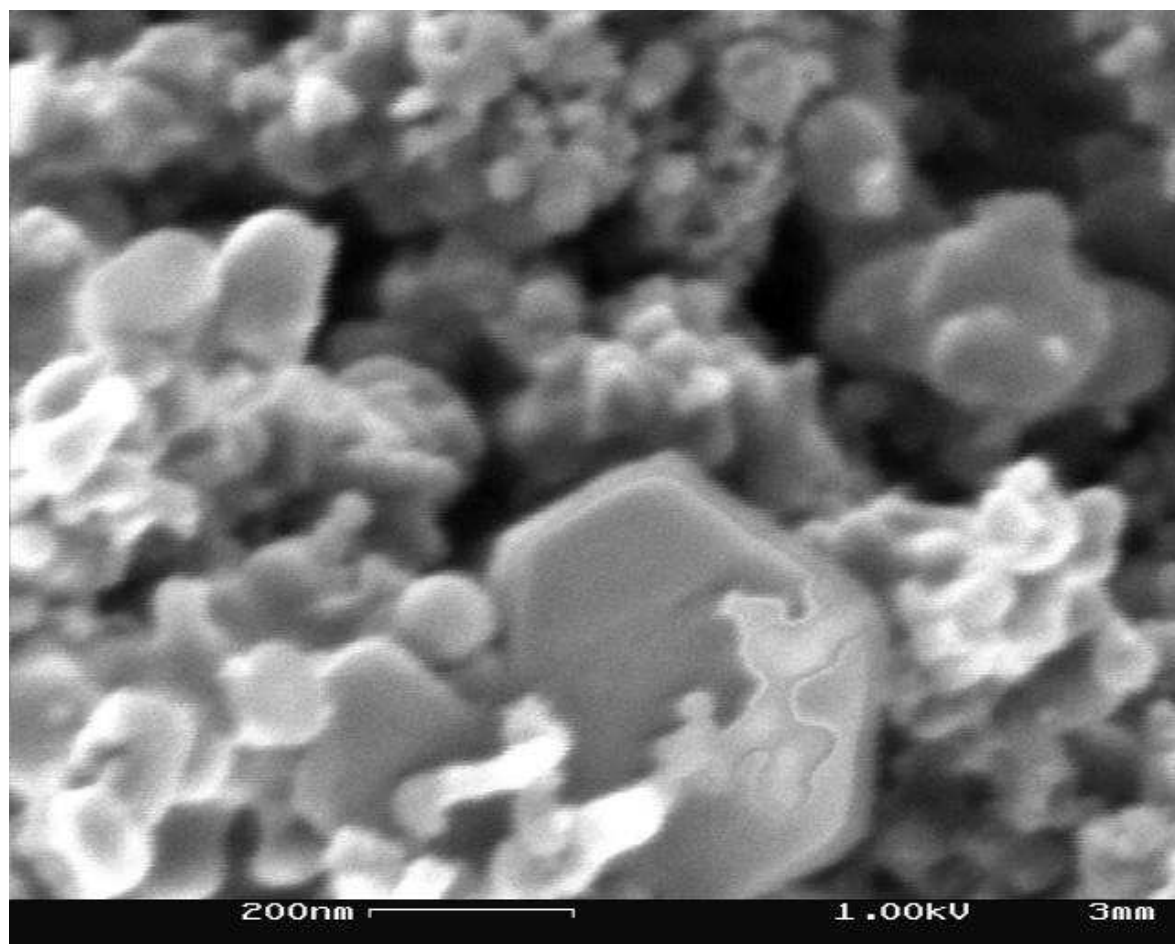


Figure 40 : Observation MEB d'un échantillon collecté dans le cendrier (échantillon 22, hélium, sans catalyseur, zone d'aspiration « basse »)

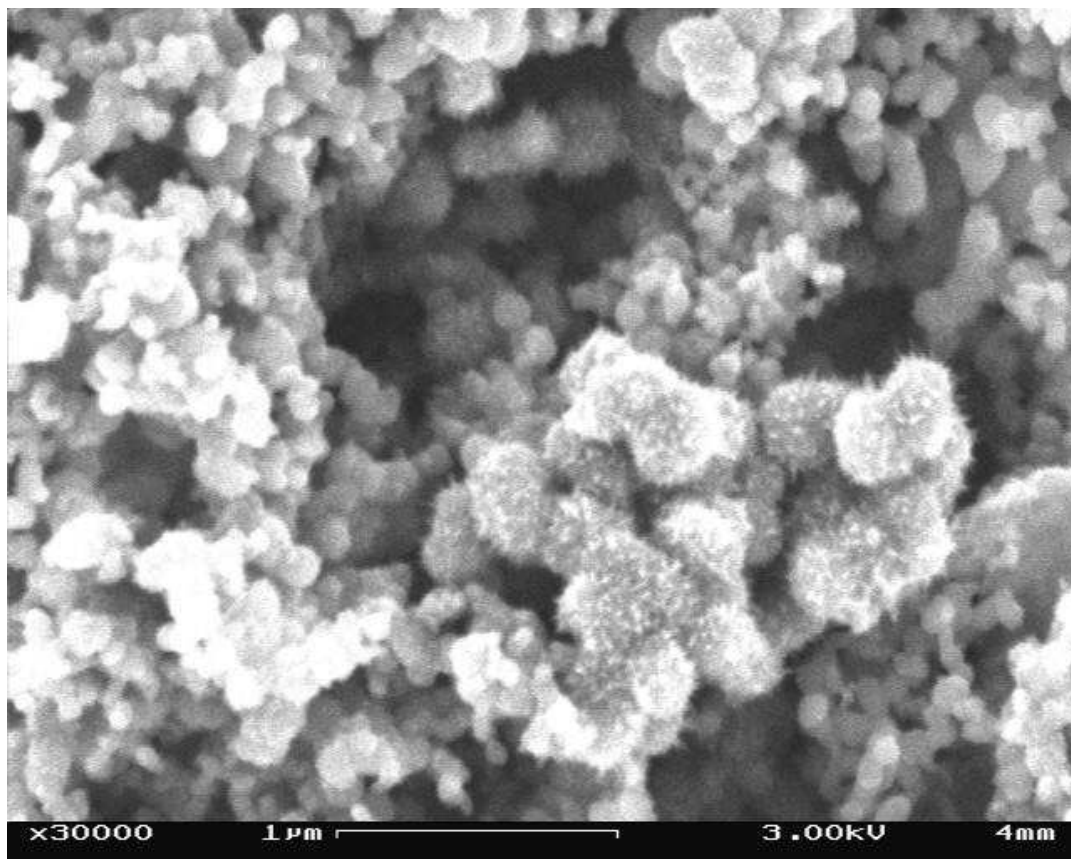


Figure 41 : Observation MEB de l'échantillon 194, collecté sur les électrodes (hélium, sans catalyseur, zone d'aspiration « basse ») artefact ?

3.5.4 Références bibliographiques

[ref 13] Synthèse de fullerènes et nanotubes de carbone par énergie solaire. Mécanisme de formation et procédés d'élaboration, thèse de Doctorat de l'université de Perpignan, spécialité : Sciences de l'Ingénieur, Octobre 2000.

[ref 14] Carbon Nanotubes, Preparation and properties, Thomas Ebbesen, CRC Press, Inc., 1997.

[ref 15] Saito, Y. and Yoshikawa, T., J. Cryst. Growth, 134, 154, 1993.

[ref 16] Oberlin, A., Endo, M. and Koyama, T., J. Cryst. Growth, 32, 335, 1976.

[ref 17] Ma, R., Bendo, Y., and Sato, T., Controlled synthesis of BN nanotubes, nanobamboos and nanocables, Adv. Matter, 2002, 14, N° 5, March 4.

[ref 18] Tombrel, F., Rappeneau, J., Les Carbones, Tome II, Chapitre XXV, Préparation et structure des pyrocarbones, Masson et C^{ie}, 1965.

3.6 Modélisation MHD (Magneto-Hydro-Dynamique)

3.6.1 Arcs triphasés « libres » : influence mutuelle des arcs

L'essentiel de cette partie est tirée des travaux réalisés avec Ravary, B., [ref 19], Cuffolo, A., [ref 21] et Weidong, X., [ref 20].

La technologie des arcs triphasés est principalement utilisée en sidérurgie (aciers, Fe, FeSi et Si). En général, trois électrodes verticales en graphite sont disposées au-dessus du bain métallique où y sont immergées. Les arcs sont maintenus, avec la périodicité du courant, entre ces électrodes et le bain. La puissance électrique de tels fours peut atteindre plusieurs dizaines de MW. La plupart des études portant sur les arcs triphasés se rapportent à cette configuration. En particulier, Larsen [ref 22], a évalué dans cette géométrie les forces magnétiques sur les électrodes.

La géométrie du réacteur triphasé est différente. La torche est constituée de trois électrodes à axes concourants, disposées à 120° selon les génératrices d'un cône de révolution. Les arcs ne sont donc pas verticaux, de plus, ils s'amorcent entre les électrodes dans l'environnement gazeux et non sur un point neutre fixe (constitué par le bain métallique liquide).

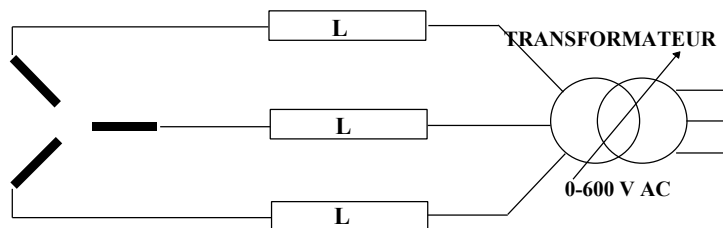


Figure 42 : Schéma électrique du réacteur triphasé d'Odeillo. Les trois traits gras disposés à 120° représentent les électrodes.

Dans les fours sidérurgiques triphasés, les forces électromagnétiques sont centrifuges et soufflent les arcs en direction des parois, [ref 22] et [ref 23]. Pour le réacteur triphasé, les expériences ont montré que ces forces agissaient véritablement comme un moteur de l'écoulement. Malgré des intensités très inférieures à celles rencontrées dans la sidérurgie, ces forces sont très importantes du fait de la proximité des arcs entre eux. De plus, contrairement aux bains métalliques qui présentent une importante inertie, les arcs peuvent se déplacer librement et entraîner le gaz environnant très facilement. Sur la Figure 43, qui représente une vue axiale de la zone d'arc depuis le bas du réacteur, le déplacement des arcs en direction des parois apparaît très nettement.

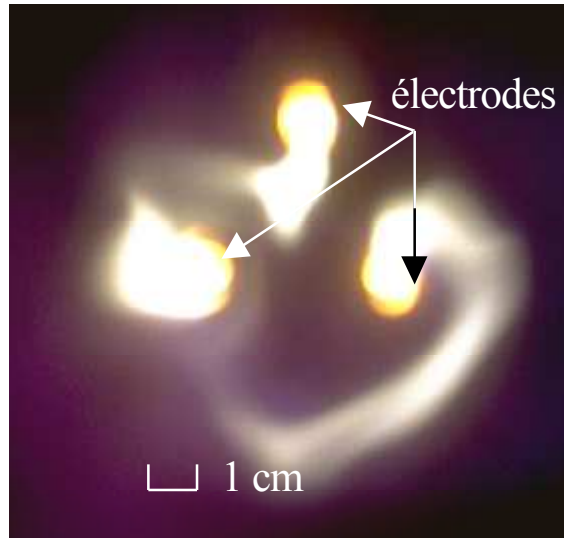


Figure 43 : Vue axiale de la zone d'arc (photographie du bas du réacteur).

Les forces de Lorentz ne peuvent donc pas être négligées dans un modèle numérique. Néanmoins, les équations MHD pour un système triphasé sont tridimensionnelles et dépendent du temps. Aussi, dans ce cas, leur résolution demande des temps de calcul excessifs [ref 24]. Il convient par conséquent de trouver un compromis, permettant de prendre en compte les termes électromagnétiques, en évitant de résoudre les équations MHD. Gardin et al. [ref 23] ont simulé l'influence des forces de Lorentz en inclinant le bout des électrodes vers l'extérieur d'un angle « équivalent ». Dans un premier temps, nous avons utilisé cette méthode. La détermination de l'angle « équivalent » se faisait par une méthode d'identification à partir de la confrontation du modèle avec des mesures expérimentales. Pour lever l'empirisme lié à cette méthode, nous avons évalué les forces de Lorentz à partir de la formule de Biot et Savart. Ce calcul doit conduire à une condition limite de la zone d'arc, réaliste et qui grâce à son fondement théorique peut être appliqué à une grande variété de cas. Nous présentons d'abord les principales hypothèses. Puis, deux cas idéaux pour lesquels un calcul des forces de Lorentz est aisément réalisable ont été étudiés. Le premier correspond à trois arcs concourants, dans le prolongement des électrodes. Le second correspond aux arcs suivant le triangle équilatéral reliant les électrodes.

Arcs assimilables à des conducteurs solides

Du point de vue des écoulements, un arc électrique libre peut présenter deux types de comportement (Jones & Fang [ref 25], Plessl [ref 26], Uhlenbush [ref 27]). Pour les arcs de courant faible, un écoulement transversal peut traverser l'arc. En revanche, pour des courants forts et des grandes vitesses, le gaz extérieur ne pénètre pas dans l'arc : on observe un point d'arrêt en amont et un autre en aval de l'arc qui équilibre par deux vortex internes. La transition d'un régime de pénétration à un régime de vortex internes à l'arc, qui lui donne un comportement voisin de celui d'un solide conducteur en mouvement, est gouvernée par le paramètre β du rapport de la force magnétique sur le frottement visqueux :

$$\beta = \frac{\mu_0 I_c^2 r}{\rho \nu v_\infty D^2} \left(\frac{l}{D} \right)^2 \quad (1)$$

où :

r : ordre de grandeur du déplacement de l'arc (m)

D	: diamètre de l'arc (m)
l	: longueur de l'arc (m)
v_{∞}	: vitesse relative du gaz environnant par rapport à l'arc (m/s)
μ_0	: perméabilité magnétique du vide, voisine de celle du plasma ($1,2566 \cdot 10^{-6} \text{ H.m}^{-1}$)
I_c	: intensité caractéristique du problème (A)
ρ	: masse volumique du gaz environnant (kg.m^{-3})
ν	: viscosité cinématique (m^2/s)

A partir des valeurs déduites de l'observation visuelle (film caméra rapide), on trouve une valeur de β de l'ordre de 10^7 . Dans notre réacteur, l'arc a un comportement assimilable à celui d'un solide conducteur et chaud en mouvement.

Durée de propagation du champ magnétique négligeable

Si la présence d'un champ magnétique traduit "une déformation de l'espace", il faut admettre que cette déformation se propage à une vitesse finie à partir des sources, dans notre cas, les arcs et les électrodes. Il existe donc un décalage dans le temps entre la variation de la source et celle au point étudié distant de r de cette source. Ce décalage correspond à la durée de propagation r/v où v désigne la vitesse de propagation. Dans notre cas, r est de l'ordre d'une dizaine de centimètres et la vitesse de propagation est voisine de la célérité de la lumière. Par conséquent, nous négligeons le temps de propagation du champ magnétique.

Force électrostatique très inférieure à la force magnétique

La force électrique (due à la charge électrique) peut être négligée devant la force résultant des courants. Par conséquent, nous calculerons seulement le champ et la force magnétiques sans nous préoccuper du champ électrique. Cette hypothèse est couramment admise dans tout calcul MHD.

Courants électriques sinusoïdaux

Les courants dans les électrodes sont sinusoïdaux et déphasés de 120° . Cette hypothèse est en bon accord avec les mesures oscilloscopiques effectuées sur le réacteur; la source électrique se comportant comme un générateur de courant.

Influence négligeable des câbles d'alimentation

Les câbles d'alimentation des électrodes sont supposés suffisamment éloignés des arcs pour négliger les champs qu'ils induisent sur les arcs, par rapport aux champs induits par les arcs eux-même et les électrodes. Le champ induit par un conducteur à une certaine distance est inversement proportionnel au carré de cette distance. Par conséquent, cette hypothèse est justifiée.

Petits déplacements des arcs

Nous considérons que le déplacement des arcs est petit, c'est-à-dire, qu'en première approximation, les arcs sont supposés garder leur position initiale. Au vu des films à la caméra rapide, cette hypothèse est sans doute la plus discutable mais elle était nécessaire pour que le calcul reste suffisamment simple.

Applicabilité de la loi de Biot et Savart

Enfin, nous supposons que la loi de Biot et Savart pour un conducteur filiforme s'applique. L'expression du champ magnétique en un point quelconque de l'espace, M , induit par un tel conducteur de longueur l est alors :

$$\vec{B}(M) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_l \frac{i d\vec{l} \wedge \vec{r}}{r^3} \quad (2)$$

où :

i : courant traversant le conducteur (A),

$d\vec{l}$: vecteur différentiel de l'élément de circuit de longueur dl ,

\vec{r} : vecteur reliant le point du circuit de l'élément dl au point M .

Nous rappelons l'expression de la force de Lorentz (ou de Laplace) :

$$\vec{F}(M) = \vec{J}(M) \wedge \vec{B}(M) \quad (3)$$

où $\vec{j}(M)$ est la densité de courant en M .

Forces de Lorentz dans un circuit « triangle »

Ravary [ref 19] a démontré que le fonctionnement du réacteur avec trois arcs concourants en un point (décharge de type étoile) était improbable. Nous allons à présent nous intéresser à la configuration « triangle », qui serait observée si cette fois le flux gazeux et les forces électromagnétiques étaient négligeables toujours dans l'approximation des petits déplacements des arcs..

Géométrie du problème

On considère que les arcs forment un triangle équilatéral dont les sommets sont les bouts des électrodes. Nous utilisons un référentiel $(R') = (O'; \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$, dont l'origine O' se situe au centre du triangle équilatéral représenté sur la Figure 44.

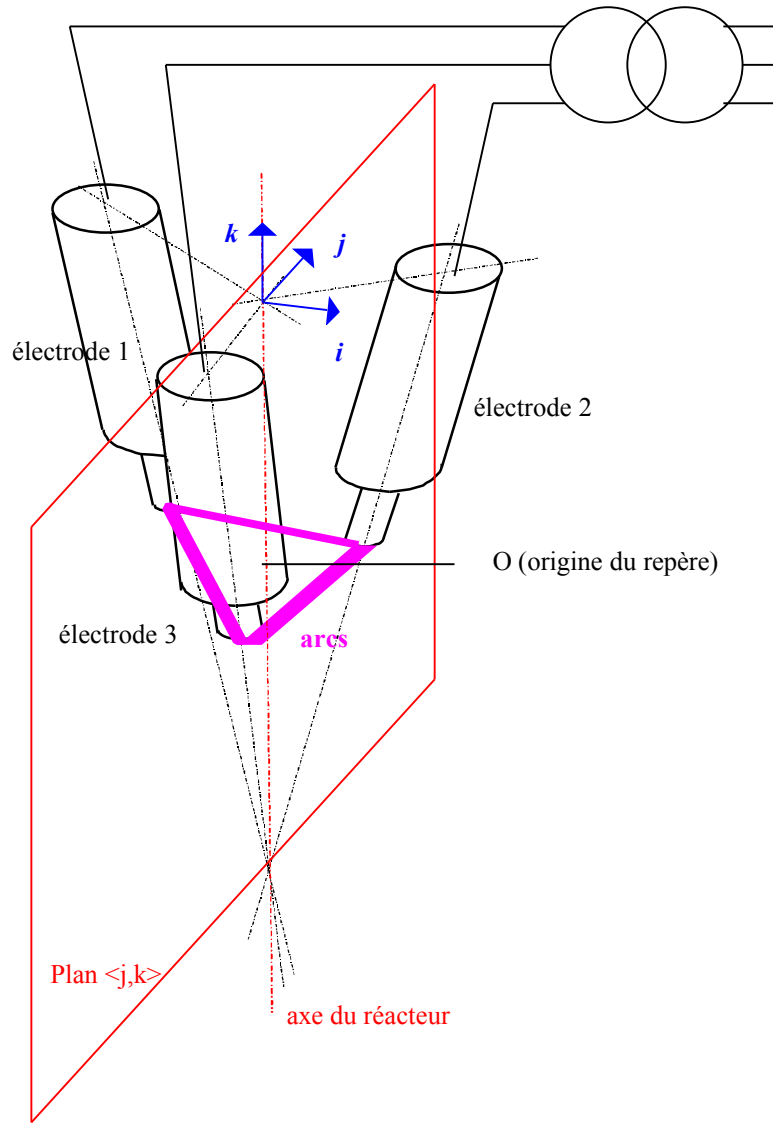


Figure 44 : Géométrie simplifiée du problème pour le circuit « triangle ».

Calcul de la force de Lorentz

Pour des raisons évidentes de symétrie, le calcul de la répartition des forces de Lorentz pour un arc est valable pour les deux autres, avec un déphasage dans le temps correspondant à + ou -120°. Nous considérons l'arc reliant les électrodes 1 et 2. Soit M un point de cette électrode. Dans le référentiel (R'), ses coordonnées sont :

$$M = \left(x, \frac{d}{4}, 0 \right), \quad -\frac{\sqrt{3}d}{4} + r_{el} \leq x \leq \frac{\sqrt{3}d}{4} - r_{el}$$

où d désigne le diamètre du cercle sur lequel sont disposés les extrémités des électrodes, r_{el} est le rayon des électrodes.

Comme dans le paragraphe précédent, nous utilisons la formule de Biot et Savart et l'expression de la force de Lorentz. La force induite sur l'arc 12, arc reliant les électrodes 1 et 2, par les deux autres a seulement une composante, dans la direction y. Le calcul analytique, conduit à cette composante :

$$F_y(M, arcs) = \frac{i_{21}}{\pi R_{arc}^2} \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{i_{13}}{2x - \frac{\sqrt{3}d}{2}} \left(1 + \frac{4x + 3\sqrt{3}d}{\sqrt{16x^2 + d^2}} \right) - \frac{i_{32}}{2x + \frac{\sqrt{3}d}{2}} \left(1 + \frac{3\sqrt{3}d - 4x}{\sqrt{16x^2 + d^2}} \right) \right) \quad (4)$$

où i_{kl} est le courant entre les phases k et l et R_{arc} est le rayon de l'arc en M .

De même, on détermine les forces de Lorentz, $\vec{F}(M, E_k)$ exercées en M par les électrodes k , k étant un entier variant entre 1 et 3 :

$$\vec{F}(M, E_3) = \frac{i_{21}}{\pi R_{arc}^2} \frac{\mu_0}{4\pi} i_3 \frac{2x}{4x^2 + d^2 \cos^2 \alpha} \quad (5)$$

$$\left(\frac{2L - d \sin \alpha}{\sqrt{x^2 + \frac{d^2}{4} - dL \sin \alpha + L^2}} + \frac{d}{\sqrt{x^2 + \frac{d^2}{4}}} \right) \begin{bmatrix} 0 \\ -\sin \alpha \\ \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$\vec{F}(M, E_2) = \frac{i_{21}}{\pi R_{arc}^2} \frac{\mu_0}{4\pi} i_2 \frac{2 \left(x + \frac{\sqrt{3}d}{4} \right)}{4 \left(x + \frac{\sqrt{3}d}{4} \right)^2 + \frac{d^2}{4} - \sin^2 \alpha \left(\sqrt{3}x + \frac{d}{2} \right)^2}$$

$$\left(\frac{2L + \sin \alpha \left(\sqrt{3}x + \frac{d}{2} \right)}{\sqrt{\left(x + \frac{\sqrt{3}d}{4} \right)^2 + \left(\frac{d}{4} \right)^2 + \left(\sqrt{3}x + \frac{d}{2} \right) L \sin \alpha + L^2}} - \frac{\sin \alpha \left(\sqrt{3}x + \frac{d}{2} \right)}{\sqrt{\left(x + \frac{\sqrt{3}d}{4} \right)^2 + \left(\frac{d}{4} \right)^2}} \right) \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{\sin \alpha}{2} \\ \cos \alpha \end{bmatrix}$$

pour des raisons de symétrie, on montre :

$$\frac{\vec{F}(M(x), E_1)}{i_1} = - \frac{\vec{F}(M'(-x), E_2)}{i_2} \quad (7)$$

avec L , la longueur d'une électrode et $M'(-x)$, le point sur l'arc d'abscisse $-x$.

La force de Lorentz totale exercée au point M est :

$$\vec{F}(M, t) = \vec{F}(M, arcs) + \sum_{n=1}^3 \vec{F}(M, E_n) \quad (8)$$

Cette force est périodique de pulsation 2ω .

Application au réacteur prototype

En utilisant les valeurs des paramètres relatifs au réacteur triphasé, nous avons tracé les courbes donnant l'évolution dans l'espace et dans le temps des composantes F_y et F_z de la force de Lorentz.

Ces composantes sont sinusoïdales et ont une pulsation double de celle du courant (cf. Figure 45 et Figure 47). Elles s'annulent pour des valeurs de t correspondant aux zéros du courant de phase i_{12} . Leur amplitude et leur phase dépendent de l'abscisse du point considéré. L'amplitude est maximale au voisinage des électrodes, où les portions de l'arc 12 sont les plus proches des autres arcs et des électrodes qui transportent également un courant. Pour une raison analogue, l'amplitude est minimale au centre de l'arc (cf. Figure 46). La dépendance de la phase avec la position du point provient du fait que la force de Lorentz est la somme de contributions d'amplitudes et de phases différentes provenant de conducteurs n'ayant pas nécessairement des positions symétriques par rapport au point considéré. Dans la cas du circuit « étoile », où quel que soit le point de l'arc, cette symétrie était respectée et les contributions avaient des amplitudes égales, la phase était identique tout le long de l'arc.

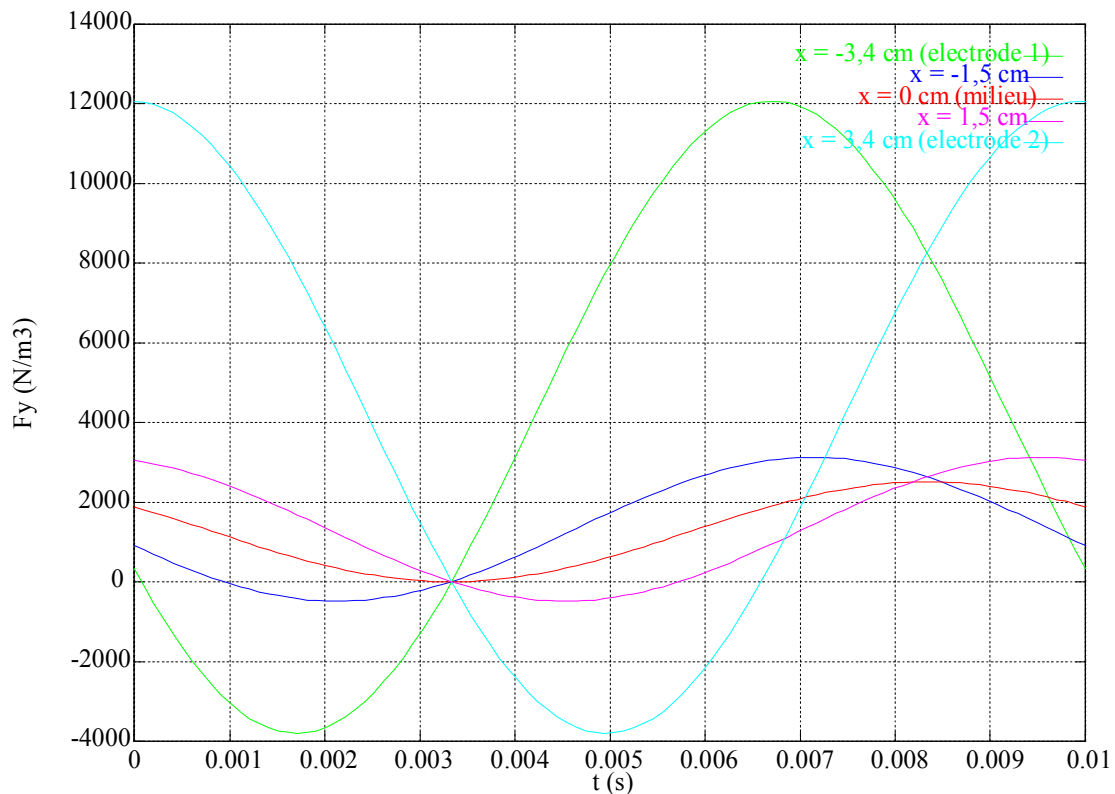


Figure 45 : Composante de la force de Lorentz F_y (N/m^3) en fonction du temps t (s) pour différentes abscisses sur l'arc depuis $-3,4\text{cm}$ (surface de l'électrode 1) à $+3,4\text{cm}$ (surface de l'électrode 2) sur une demi-période du courant.

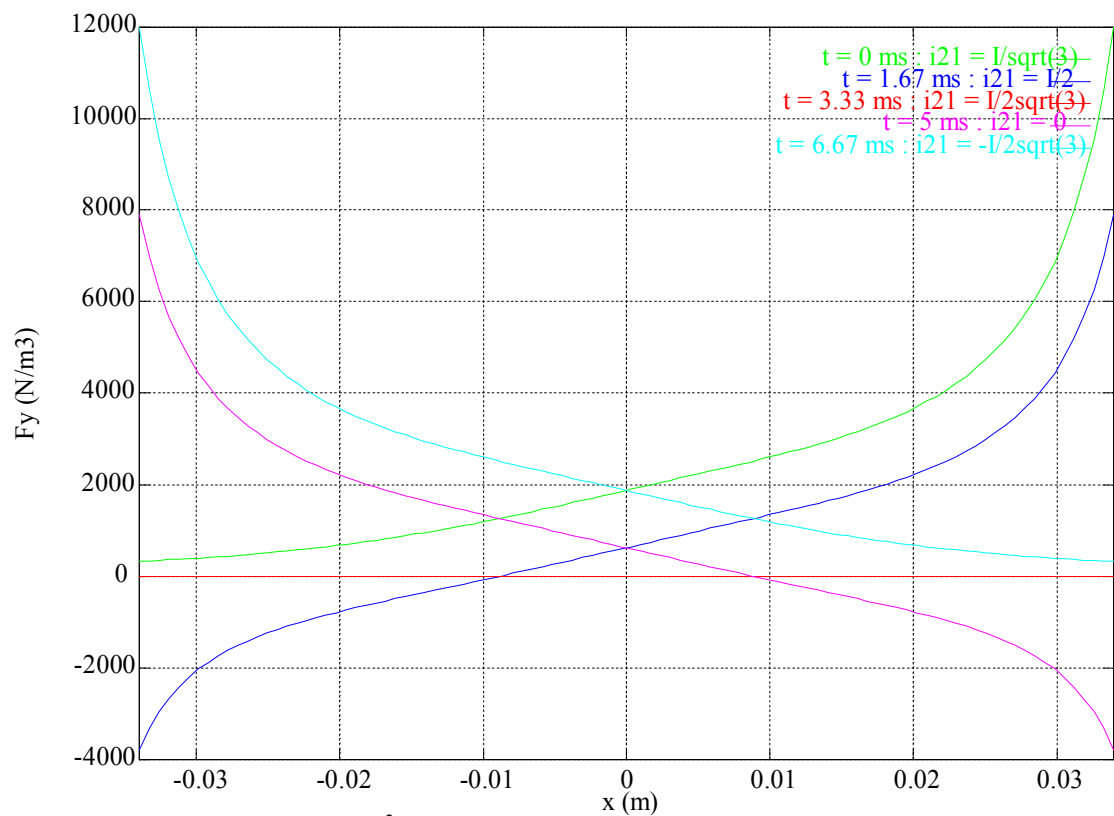


Figure 46 : Composante F_y (N/m^3) sur l'arc 12 en fonction de l'abscisse x (m) pour différents instants ($1/6$ de période) répartis sur une demi-période du courant à partir de $t = 0$. $x = -3,4 \text{ cm}$ surface de l'électrode 1, $x = +3,4 \text{ cm}$ surface de l'électrode 2.

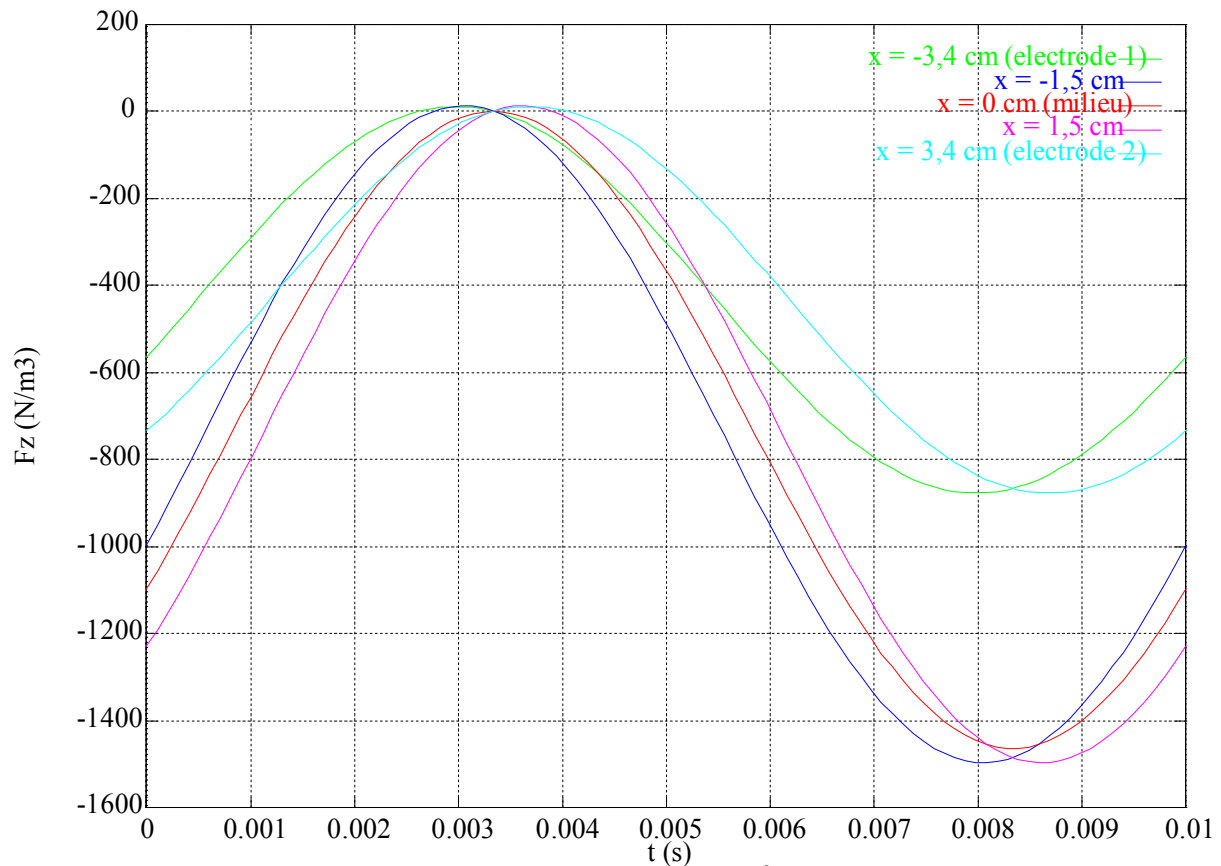


Figure 47 : Composante de la force de Lorentz F_z (N/m³) en fonction du temps t (s) pour différentes abscisses sur l'arc depuis $-3,4$ cm (surface de l'électrode 1) à $+3,4$ cm (surface de l'électrode 2) sur une demi-période du courant.

Il est possible que l'arc soit attiré vers le centre du côté de l'électrode 1 tandis qu'il est centrifugé à l'électrode 2, par exemple à $t = 3,3$ ms sur la Figure 46. Remarquons toutefois que ces deux composantes ne sont pas nulles en moyenne dans le temps, la courbe de F_y étant sensiblement décalée vers le haut et F_z vers le bas. Ce qui signifie, compte tenu de l'orientation du référentiel (R'), que la force de Lorentz est en moyenne centrifuge et dirigée vers le bas.

Les termes d'inertie sont vraisemblablement plus importants près des électrodes, région dans laquelle le gaz plasma est injecté, qu'au centre des arcs. L'estimation du rapport des forces de Lorentz sur les forces d'inertie est rendu difficile par sa dépendance avec la position du point de l'arc. Toutefois au voisinage des électrodes, il apparaît très supérieur à 1, ce qui est en bon accord avec l'hypothèse initiale négligeant les termes d'inertie, nécessaire pour justifier la géométrie « triangle ».

En conclusion : en basant les calculs sur l'hypothèse des petits déplacements et sur l'approximation des arcs par des conducteurs filiformes, nous avons déterminé le champ des forces de Lorentz sur un arc, pour les circuits « étoile » et « triangle ». Il apparaît que la géométrie « triangle » est en meilleur accord avec l'expérience et nous avons donc approfondi davantage l'analyse des résultats de ce calcul. Nous avons mis en évidence l'influence des principaux paramètres géométriques du système triphasé sur la force de Lorentz. Les caractéristiques de cette force pour un jeu de paramètres typique du réacteur triphasé ont alors été étudiés. Les résultats sont en accord qualitatifs avec les films de la zone d'arc, obtenus

avec une caméra rapide. Le résultat du calcul des forces de Lorentz sera utilisé dans le modèle hydrodynamique pour prendre en compte les termes électromagnétiques dans la zone d'arc.

Nous donnons en annexe la copie d'un article de synthèse publié en 1999 :

B. RAVARY, L. FULCHERI, J.A. BAKKEN, G. FLAMANT, F. FABRY, Influence of the Electromagnetic Forces on Momentum and Heat Transfer in a 3-Phase AC Plasma Reactor, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol 19, No. 1, 1999, pp 69-89.

3.6.2 Craquage d'un hydrocarbure et rayonnement des particules

La modélisation hydrodynamique apparaît en effet comme un élément clé pour le contrôle du procédé et la maîtrise des relations procédé / produits. Nous présentons ci-dessous l'état de l'art de cette modélisation :

Les principales hypothèses dans l'état actuel du développement sont données ci-après :

Problème stationnaire : le problème est considéré stationnaire : la rotation de l'arc avec la fréquence du courant est moyennée dans le temps, l'enthalpie « entrante » est évaluée à partir des valeurs efficace des grandeurs électriques courant / tension

Géométrie : L'injection d'hydrocarbure étant effectuée radicalement ponctuellement, une géométrie 3D du réacteur est considérée

Zone d'arc : la zone d'arc est prise en compte par l'introduction de 2 termes sources : un terme source d'énergie évalué à partir des valeurs efficace des grandeurs électriques courant / tension ; un terme source de quantité de mouvement prenant en compte les forces de Lorentz moyennées dans l'espace et le temps (voir paragraphe précédent)

Turbulence : nous disposons de quatre modèles principaux (laminaire, turbulence k- ϵ , RNG k- ϵ et RSM) et pour la turbulence de trois lois de paroi possibles (standard, hors équilibre, à deux couches). L'analyse bibliographique n'a pas permis de véritablement dégager un modèle idéal, dans la mesure où les auteurs utilisent pour la plupart le modèle laminaire ou k- ϵ , sans vraiment justifier leur choix. Suivant les conditions expérimentales, nous avons utilisé l'un des modèles précédents mais le plus souvent nous avons utilisé plusieurs modèles puis fait des comparaisons ainsi que des considérations sur les Reynolds et les intensités de turbulence *a posteriori*.

Rayonnement des particules

Les noirs de carbone ont des formes très variées suivant leur mode de fabrication. Celles-ci peuvent aller de sphère quasi parfaite (noir *thermal*) à des chaînes linéaires ou ramifiées. Plusieurs théories ont été avancées pour la formation des particules de carbone ; il en ressort que leur formation implique trois étapes successives :

- la nucléation ou formation de nanoparticules
- l'agrégation de particules issues des collisions entre un grand nombre de petites particules initiales d'une dimension de 1 à 2 nm. Il en résulte la formation de particules sphériques de plus grande taille, d'une dimension de 10 à 50 nm ou plus,
- l'agglomération des ces petites particules sphériques en longues chaînes.

Un milieu contenant ce type de particules est en général non homogène, à propriétés radiatives spectrales dépendantes de la température, de la taille, de la forme et de la distribution des particules et de la valeur de l'indice de réfraction complexe, Carvalho, [ref 28]. La modélisation est d'autant plus difficile lorsque les propriétés radiatives dépendent du temps et de l'espace, Kim, [ref 29]. Dans la plupart des cas, la détermination exacte est

obtenue après l'hypothèse simplificatrice forte : les propriétés radiatives sont supposées uniformes. Pour cela, on utilise des modèles simplifiés prédisant les propriétés radiatives.

La suite de cette partie est tirée d'une analyse bibliographique sur les propriétés radiatives effectuée par G. Flamant [ref 30].

Les particules sont supposées sphériques et mono-disperses. D'une façon générale, le rapport de l'énergie radiative absorbée ou diffusée à l'énergie incidente par unité de surface est appelé section efficace d'absorption C_a ou section efficace de diffusion C_s .

Le rapport de la section efficace à la projection géométrique ($\frac{\pi d_p^2}{4}$, où d_p est le diamètre de la particule) est appelé facteur d'efficacité Q , Iskander, [ref 31].

Ainsi, le facteur d'efficacité d'absorption se définit de la façon suivante :

$$Q_a = \frac{4C_a}{\pi d_p^2}. \quad (9)$$

De même, le facteur d'efficacité de diffusion s'écrit :

$$Q_s = \frac{4C_s}{\pi d_p^2}. \quad (10)$$

En général, ces deux grandeurs sont spectrales, l'indice λ , longueur d'onde caractéristique du rayonnement, a été supprimé pour alléger l'écriture.

Un milieu contenant des particules peut être considéré comme une population de diffuseurs élémentaires, au sein desquels se produisent des diffusions multiples Kumar [ref 32].

Dans la théorie indépendante, chaque particule absorbe et diffuse des rayonnements non affectés par la présence des autres particules. Les particules peuvent être considérées comme des diffuseurs isolés, sans interaction entre eux. Dans le cas contraire (théorie dépendante), deux mécanismes sont à considérer : l'un modifiant la diffusion et l'absorption des particules, l'autre modifiant seulement la diffusion Variot [ref 33].

La théorie indépendante s'applique dans le cas des milieux dilués, où les fractions volumiques des particules sont inférieures à 10^{-2} . Dans le réacteur, la diffusion est considérée indépendante. A la vue des résultats concernant le calcul de la fraction volumique de carbone solide, l'utilisation de cette théorie sera justifiée. Le principal avantage de la théorie indépendante est qu'elle permet d'exprimer les propriétés radiatives (fonction de phase, coefficient d'absorption et de diffusion) comme étant des fonctions simples des propriétés du diffuseur élémentaire (indicateur de diffusion, section efficace d'absorption et de diffusion).

En effet, dans le cadre de la diffusion indépendante, les propriétés du milieu sont la somme des propriétés des particules le constituant, il vient :

$$a = C_a n_p = \frac{\pi d_p^2}{4} Q_a(x) n_p \quad (11)$$

et

$$\sigma_s = C_s n_p = \frac{\pi d_p^2}{4} Q_s(x) n_p, \quad (12)$$

n_p étant le nombre de particules par unité de volume,
 λ , la longueur d'onde caractéristique du rayonnement,
 x , le paramètre de taille est défini comme le rapport entre le diamètre de la particule et la longueur d'onde caractéristique du rayonnement :

$$x = \frac{\pi d_p}{\lambda}. \quad (13)$$

Il existe une relation entre n_p et la fraction volumique des particules, f_v , pour un milieu contenant des particules mono-dispersées. La fraction volumique des particules, nombre adimensionnel, est introduite par commodité. Par définition,

$$f_v = \frac{\text{volume occupé par les particules}}{\text{volume total}}, \quad (14)$$

$$f_v = \text{volume moyen d'une particule} \times \frac{\text{nombre de particules}}{\text{volume total}}, \quad (15)$$

d'où

$$f_v = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_p}{2} \right)^3 n_p, \quad (16)$$

il vient :

$$f_v = \frac{\pi d_p^3}{6} n_p. \quad (17)$$

Ainsi, les coefficients d'absorption et de diffusion s'écrivent respectivement :

$$a = \frac{3}{2} \frac{f_v Q_a}{d_p} \text{ et } \sigma_s = \frac{3}{2} \frac{f_v Q_s}{d_p}. \quad (18)$$

Le coefficient d'extinction, K_e , est défini par :

$$K_e = a + \sigma_s. \quad (19)$$

D'une façon générale, l'interaction onde électromagnétique / particule est gouvernée par le paramètre de taille x et l'indice de réfraction complexe de la particule \bar{m} , tel que :

$$\bar{m} = n_\lambda - i k_\lambda. \quad (20)$$

La partie réelle n_λ est l'indice de réfraction habituel et la partie imaginaire k_λ est l'indice d'extinction lié au phénomène d'absorption. Autrement dit, il s'exprime en fonction du coefficient d'absorption intrinsèque du matériau constituant la particule (milieu homogène) :

$$a' = \frac{4\pi k_\lambda}{\lambda} \quad (21)$$

Ainsi, en fonction des valeurs respectives de x et \bar{m} , on définit les domaines suivants qui correspondent à différents phénomènes de diffusion (cf. Tableau 12).

Valeurs	Domaine de diffusion
$x \ll 1$ et $ \bar{m} - 1 x \ll 1$	Diffusion de Rayleigh, petites particules
$x \gg 1$ et $ \bar{m} - 1 x \gg 1$	Optique géométrique et théorie de diffraction, grosse particules
$ \bar{m} - 1 \ll 1$ et $ \bar{m} - 1 x \ll 1$	Diffusion Rayleigh Gans
$x \gg 1$ et $ \bar{m} - 1 x \ll 1$	Diffusion anormale
x et \bar{m} arbitraires	Théorie de Mie

Tableau 12 : Domaine de diffusion suivant les valeurs de \bar{m} et x

La fonction de phase p ou indicatrice de diffusion (de l'ETR) définit la distribution spatiale du rayonnement diffusé par une particule. La fonction de phase définit la contribution, i.e. la probabilité de diffusion, des différentes directions (angle solide Ω') de l'espace dans la direction de propagation (angle solide Ω) :

$$p(\Omega' \rightarrow \Omega) = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\text{énergie provenant de } \Omega' \text{ diffusée vers } \Omega}{\text{énergie diffusée vers } \Omega \text{ si la diffusion était isotrope}}, \quad (22)$$

où s est le trajet optique.

La fonction de phase est normalisée pour respecter la conservation de l'énergie diffusée :

$$\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega) d\Omega' = 1 \quad (23)$$

Si l'énergie diffusée est distribuée uniformément dans toutes les directions de l'espace, la diffusion est isotrope et la fonction de phase est égale à l'unité.

Pour un rayonnement non polarisé ou polarisé circulairement, la fonction de phase est indépendante de l'azimut ϕ et ne dépend que de l'angle θ . La fonction de phase est en général obtenue par approximation Fiveland [ref 34]. Les plus couramment utilisées sont celles des polynômes de Legendre et celle de Delta Eddington.

La fonction p contient des informations détaillées sur la distribution angulaire du rayonnement diffusé. Ces informations ne sont pas toujours utiles pour les calculs énergétiques. Dans ce cas, le facteur asymétrie $\langle p \rangle$ est souvent suffisant, il définit la fraction relative du rayonnement diffusé vers l'avant et l'arrière.

$$\langle p \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} p \cos \Omega d\Omega. \quad (24)$$

La valeur de $\langle p \rangle$ varie de -1 pour une diffusion totale vers l'arrière, à 1 pour une diffusion totale vers l'avant (zéro pour une diffusion isotrope) pour un système de symétrie azimutale

$$\langle p \rangle = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 p \cos \theta \, d(\cos \theta). \quad (25)$$

En conséquence, le facteur asymétrie est fonction uniquement de \bar{m} et x .

Vis à vis d'un rayonnement dont l'intensité est maximale, dans le domaine de longueur d'onde de 1 à $2 \mu\text{m}$, des particules de 10 à 100 nm sont telle que $x \ll 1$. La valeur maximale de x est de $0,3$. Les particules de suies appartiennent au domaine de Rayleigh.

Dans le domaine de Rayleigh Viskansa [ref 35], les efficacités d'absorption et de diffusion s'expriment de la façon suivante :

$$Q_a = x F(\bar{m}), \quad (26)$$

$$Q_s = x^4 G(\bar{m}), \quad (27)$$

avec

$$F(\bar{m}) = -4 \operatorname{Im} \left[\frac{\bar{m}^2 - 1}{\bar{m}^2 + 1} \right] = \frac{24 n_\lambda k_\lambda}{(n_\lambda^2 - k_\lambda^2 + 2)^2 + 4 n_\lambda^2 k_\lambda^2} \quad (28)$$

et

$$G(\bar{m}) = \frac{8}{3} \left| \frac{\bar{m}^2 - 1}{\bar{m}^2 + 1} \right| = \frac{8}{3} \frac{[(n_\lambda^2 - k_\lambda^2 - 1)(n_\lambda^2 - k_\lambda^2 + 2) + 4 n_\lambda^2 k_\lambda^2]^2 + 36 n_\lambda^2 k_\lambda^2}{[(n_\lambda^2 - k_\lambda^2 + 2)^2 + 4 n_\lambda^2 k_\lambda^2]^2}. \quad (29)$$

L'albédo est défini comme étant le rapport de diffusion sur l'extinction, il s'écrit ainsi :

$$\varpi_p = \frac{Q_s}{Q_a + Q_s}. \quad (30)$$

La fonction de phase et le facteur d'asymétrie sont tels que :

$$p(\theta) = \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta) \text{ et } \langle p \rangle = 0. \quad (31)$$

Propriétés radiatives de suies faiblement agglomérées

La valeur de l'indice d'absorption k_λ des suies est de l'ordre de 1 dans le proche infrarouge et la valeur du paramètre de taille x est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} Flamant [ref 30]. En conséquence, la suie peut être considérée comme un émetteur de Rayleigh non diffusant.

Le coefficient d'absorption établi précédemment peut s'écrire :

$$a = \frac{3 \pi F(\bar{m}) f_v}{2 \lambda} = \frac{36 \pi n_\lambda k_\lambda}{(n_\lambda^2 - k_\lambda^2 + 2)^2 + 4 n_\lambda^2 k_\lambda^2} \frac{f_v}{\lambda}. \quad (32)$$

Bien que les noirs de carbone dans le réacteur ne soient pas tous strictement identiques mais présentent une distribution de caractéristiques (taille, morphologie,...), ils peuvent être assimilés à des particules de suies d'un seul type, sphériques de diamètre variant de 10 à 100 nm, de répartition mono dispersées.

En toute rigueur, le rayonnement du gaz dans la zone d'arc devrait être considéré. Cependant, conformément à ce qui est communément admis, le gaz plasmagène est considéré comme transparent, seul le rayonnement des particules sera pris en compte.

Les températures de l'écoulement dans la zone de craquage sont globalement comprises entre 1000 °C et 4000 °C, ce qui correspond à une longueur d'onde de radiation d'intensité maximum variant entre 0,7 et 2,2 µm (Loi de Wien). D'après Brewster [ref 36] dans ce domaine de longueur d'onde, les valeurs d'indice de réfraction complexe \bar{m} sont tels que :

- k_λ varie entre 0,6 et 1,7
- n_λ peut être considéré comme constant, de l'ordre de 2.

En toute rigueur, il serait nécessaire de considérer la variation spectrale des indices de réfraction et d'absorption. Cependant, les incertitudes sur la détermination de ces valeurs nous ont conduit à considérer que les particules dans la zone de craquage rayonnent dans une longueur d'onde voisine de 1,5 µm et à imposer des valeurs fixes de \bar{m} : $n_\lambda = 2$ et $k_\lambda = 0,7$.

Le diamètre de la sphère étant petit devant la longueur d'onde, le domaine de rayonnement se trouve dans le cadre de la diffusion de Rayleigh. Pour les très petites particules, i.e. dans le cas où le paramètre de taille x est voisin de zéro, le facteur d'efficacité de la diffusion devient négligeable devant le facteur d'efficacité de l'absorption. Dans le cas d'un milieu non diffusant, un seul coefficient doit être déterminé : le coefficient d'absorption. Il s'exprime en fonction de la fraction volumique des particules et de la longueur d'onde (cf. (33))

$$a = \frac{3}{2} \frac{f_v \pi F(\bar{m})}{\lambda}, \quad (33)$$

avec $F(\bar{m})$ donné par l'équation (28).

Le coefficient d'absorption ne dépend plus que de la fraction volumique des particules, avec un rapport du coefficient d'absorption sur la fraction volumique valant :

$$a / f_v = 2,76 \cdot 10^6. \quad (34)$$

Le problème majeur revient donc à déterminer la fraction volumique des particules de carbone. Pour cela, deux approches sont utilisées. Dans la première approche, on suppose tout d'abord que la répartition des particules est homogène. Ensuite, dans une deuxième approche, la répartition des particules est supposée hétérogène.

Formation des « suies » : modèle cinétique à une étape

Plusieurs approches successives pour la formation des suies ont été développées. L'approche la plus avancée est fondée sur un modèle cinétique simple est développée pour la modélisation de la réaction de craquage du méthane :



On considère le mélange de trois espèces fluides : l'azote, le méthane et l'hydrogène.

Le calcul des propriétés thermodynamiques et de transport de chacun des composés chimiques du mélange est calculé par la méthode de minimisation de l'enthalpie libre en considérant les espèces répertoriées dans le tableau suivant.

	Espèces considérées
N ₂	{N, N ⁺ , N ⁻ , N ₂ , N ₂ ⁺ , N ₂ ⁻ , N ₃ }
CH ₄	{CH ₄ }
H ₂	{H ₂ , H}

Tableau 13 : Espèces prises en compte dans le calcul des propriétés thermodynamiques et de transport de chaque composé du mélange

Pour le calcul des propriétés thermodynamiques et de transport du mélange dans le modèle on utilise les lois de mélange suivantes :

$$\mu_{mel} = x_{CH_4} \mu_{CH_4} + x_{H_2} \mu_{H_2} + x_{N_2} \mu_{N_2} \quad (36) \quad k_{mel} = x_{CH_4} k_{CH_4} + x_{H_2} k_{H_2} + x_{N_2} k_{N_2} \quad (37)$$

$$C_{p_{mel}} = x_{CH_4} C_{p_{CH_4}} + x_{H_2} C_{p_{H_2}} + x_{N_2} C_{p_{N_2}} \quad (38) \quad \rho_{mel} = \frac{1}{\frac{x_{CH_4}}{\rho_{CH_4}} + \frac{x_{H_2}}{\rho_{H_2}} + \frac{x_{N_2}}{\rho_{N_2}}} \quad (39)$$

où

x_{CH_4} , x_{H_2} et x_{N_2} sont respectivement la fraction massique du méthane, de l'hydrogène et de l'azote,

μ_{mel} , μ_{CH_4} , μ_{H_2} et μ_{N_2} , la viscosité du mélange, du méthane, de l'hydrogène et de l'azote,

k_{mel} , k_{CH_4} , k_{H_2} et k_{N_2} , la conductivité thermique du mélange, de l'hydrogène du méthane et de l'azote,

$C_{p_{mel}}$, $C_{p_{CH_4}}$, $C_{p_{H_2}}$ et $C_{p_{N_2}}$, la chaleur spécifique à pression constante du mélange, de l'hydrogène, du méthane et de l'azote.

Les fractions massiques du méthane, de l'hydrogène et de l'azote sont calculées par la résolution des équation de transport des espèces.

Pour tenir compte de la cinétique de la réaction, ((35), un terme source est ajouté dans l'équation de transport du méthane pour la destruction méthane, cf. equation (42) dans l'équation de transport pour la création de l'hydrogène, cf. équation (43).

De plus, pour la modélisation de la formation du carbone solide, le modèle de formation de suie à une étape développé par Khan et Greeves, [ref 37], est utilisé.

L'équation de transport pour la fraction massique de suies x_C s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho_{mel} u_r x_C) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_{mel} u_z x_C) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\mu_t}{\sigma_t} \frac{\partial x_C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_t} \frac{\partial x_C}{\partial z} \right) + R_{C(s)}, \quad (40)$$

où

μ_t est la viscosité turbulente,

σ_t est le nombre de Prandtl turbulent pour la suie, il est posé égale à 0,7.

$R_{C(s)}$ est le taux de production de suies, s'exprimant de la façon suivante :

$$R_{C(s)} = k_f [CH_4] M_{C(s)}, \quad (41)$$

où $M_{C(s)}$ est la masse molaire du carbone solide.

Le taux de destruction du méthane et le taux de création de l'hydrogène s'écrivent respectivement de la façon suivante :

$$R_{CH_4} = -k_f [CH_4] M_{CH_4}, \quad (42)$$

$$R_{H_2} = 2k_f [CH_4] M_{H_2}. \quad (43)$$

La concentration de méthane $[CH_4]$ de ces trois équations s'exprime par :

$$[CH_4] = \frac{x_{CH_4} \rho_{mel}}{M_{CH_4}}. \quad (44)$$

k_f , le taux d'avancement de la réaction (en mol/s) est tel que :

$$k_f = A \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right), \quad (45)$$

Avec

T_a température d'activation,

A facteur pré-exponentiel.

Ces deux variables empiriques ont été déterminées par la bibliographie Billaud [ref 38] : T_a et A sont posées respectivement égales à 20 000 K et $23,8 \cdot 10^3$.

Cette dernière constante reste difficile à évaluer précisément. Il faudrait par exemple développer des méthodes expérimentales spécifiques pour déterminer avec exactitude ce paramètre.

La réaction étant endothermique, dans l'équation de l'énergie, un terme source est ajouté. Il s'écrit ainsi :

$$S = \sum_i \left[\frac{h_j^0}{M_i} + \int_{T_{ref,i}}^{T_{ref}} C_{p,i} dT \right] R_i, \quad (46)$$

avec

h^0 enthalpie de formation de l'espèce i,

$C_{p,i}$ chaleur spécifique à pression constante de l'espèce i

R_i taux de production ou de destruction pour l'espèce i

M_i masse molaire de l'espèce i ;

d'où

$$S = k_t \left[\Delta h^0 + \int_{T_0}^{T_{ref}} (M_{C(s)} C_{p_{C(s)}} + 2M_{H_2} C_{p_{H_2}} - M_{CH_4} C_{p_{CH_4}}) dT \right], \quad (47)$$

avec

h^0 enthalpie de formation de l'espèce i ,

Δh^0 enthalpie standard de la réaction chimique,

T_0 température standard.

L'équation de conservation de la masse est modifiée par l'ajout d'un terme source : $-R_{C(s)}$.

Enfin, l'expression suivante est utilisée pour le calcul du coefficient d'absorption :

$$a = \frac{3}{2} \frac{\pi F(\bar{m})}{\lambda} \frac{\rho_{mel}}{\rho_C} x_C \quad (48)$$

Le schéma de la méthode est symbolisé par la figure suivante :

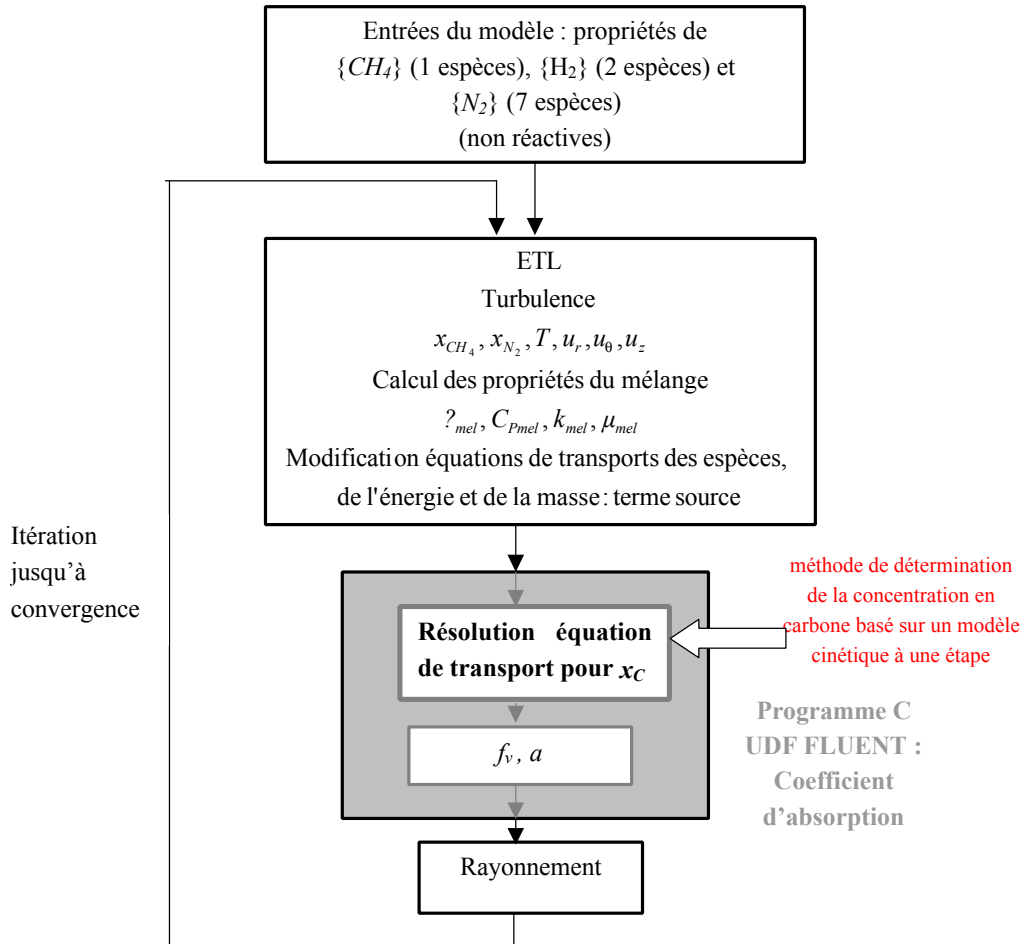


Figure 48 : Schéma de la troisième méthode utilisée

3.6.3 Résultats

Nous donnons ci-après à titre d'exemple quelques résultats obtenus à l'aide du modèle. La Figure 49 représente les champs de températures, vitesses et concentration en carbone à

l'intérieur du réacteur pour une modélisation 3D pour des conditions de fonctionnement typiques.

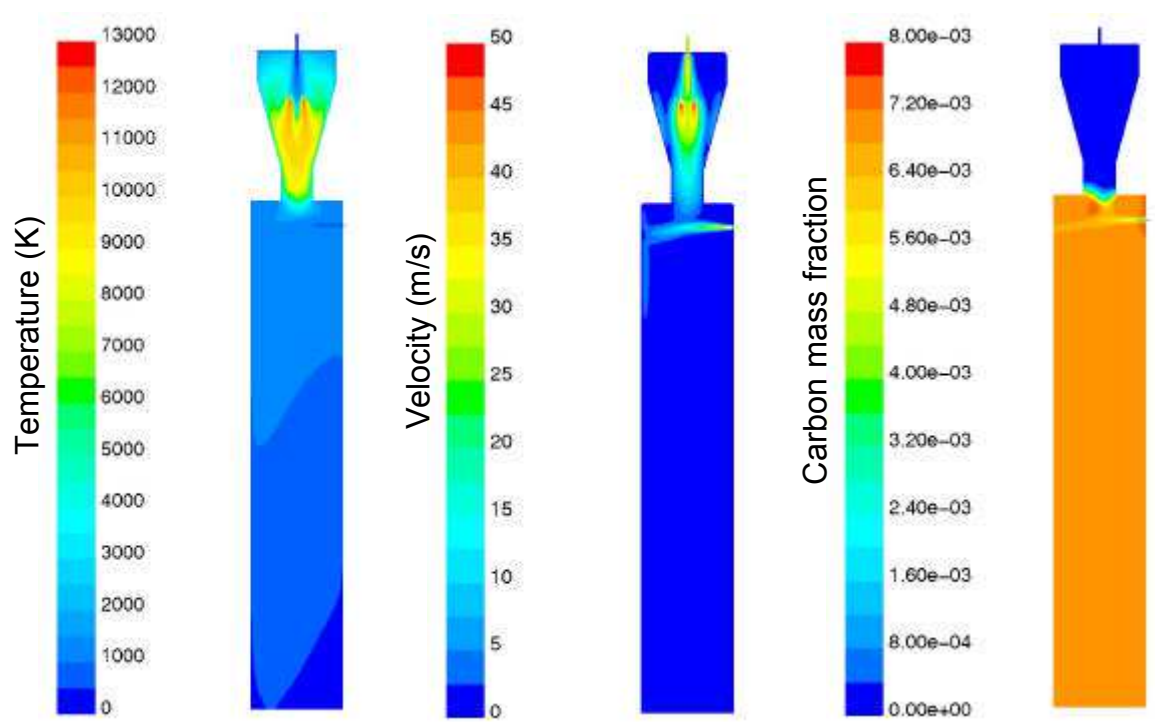


Figure 49 : champs de températures, vitesses et concentration en carbone à l'intérieur du réacteur (modélisation 3D)

La figure suivante, Figure 50, représente l'évolution du champ de température au niveau de la zone d'injection en fonction du courant pour un débit d'argon et de méthane de $4.6\text{e-}3 \text{ kg/s}$ et $1.7\text{e-}4 \text{ kg/s}$ respectivement.

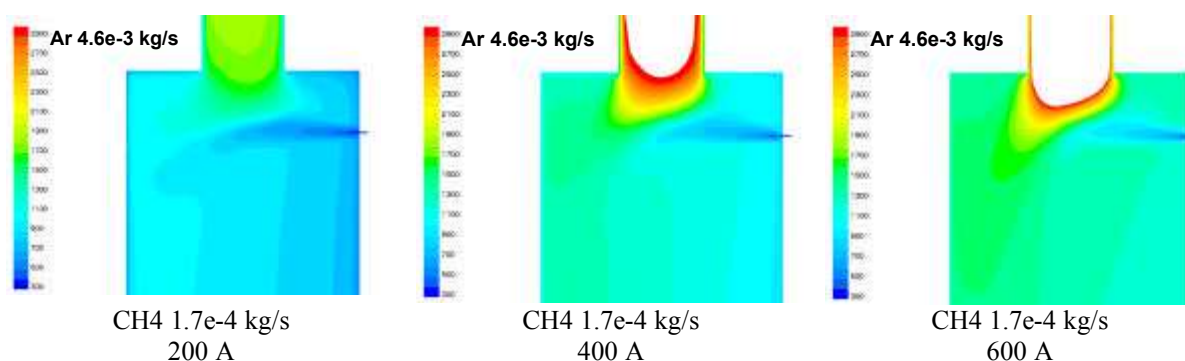


Figure 50 : Champ de température au niveau de la zone d'injection, influence du courant (modélisation 3D)

La figure suivante, Figure 51, représente l'évolution du taux de conversion du méthane à la sortie du réacteur en fonction des débits de méthane et de gaz plasma pour un courant de 400 Ampères.

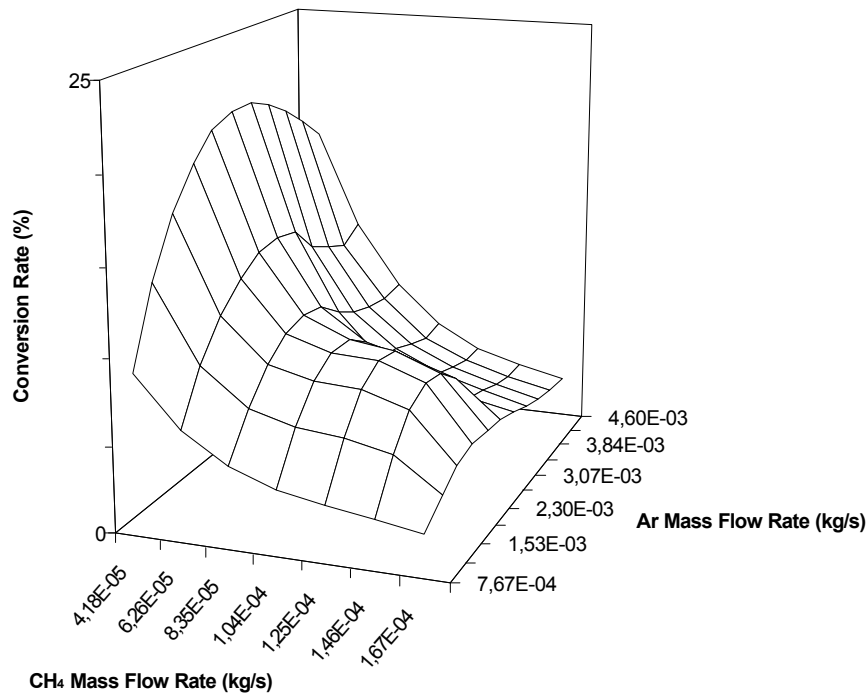


Figure 51 : Evolution du taux de conversion du méthane à la sortie du réacteur en fonction des débits de méthane et de gaz plasma pour un courant de 400 A.

Nous donnons ci-après la copie d'un article de synthèse présenté à TPP7-EMRS en 2002 :

J. GONZALEZ-AGUILAR, I. DEME, L. FULCHERI, T. M. GRUENBERGER, B. RAVARY, 3D Modelling of Carbon Black Formation and Particle Radiation during Methane Cracking 3-phase Plasma Processing, E-EMRS, TPP7, Strasbourg 2002.

3.6.4 Références bibliographiques

[ref 19] Ravary, B, Modélisation thermique et hydrodynamique d'un réacteur plasma triphasé. Contribution à la mise au point d'un procédé industriel pour la fabrication de noirs de carbone, Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 1998.

[ref 20] Weidong X., Analysis and confining instability of 3-pase AC arcs without infall, rapport interne ARMINES.

[ref 21] Cuffolo, A., Contribution à la modélisation d'un arc libre triphasé, rapport de stage Ingénieur, ENSMA.

[ref 22] Larsen, H.L., AC electric arc models for a laboratory set-up and a silicon metal furnace, Dr Ing. Thesis, The Norwegian University of Science and Technology, N-7034 Trondheim, Norway, May 1996.

- [ref 23] Gardin, P., Soide C., Dez, A., Guillaume, I., Use of physical and numerical simulation methods to characterize gas flow in trielectrode arc furnace, Ironmaking and steelmaking, 19, 4, 1992.
- [ref 24] Bakken, J.A., ; Modelling of fluid flow, heat transfer and diffusion in arcs *High Temp. Chem. Processes*, 3, 1994.
- [ref 25] Jones G.R., & Fang, M.T.C.; The physics of high-power arcs *Rep. Prog. Phys.*, 43, 1980.
- [ref 26] Plessl, A., ; The flow mechanism in a bent rotating arc *Appl. Phys.* 21, 1980.
- [ref 27] Uhlenbusch, J., ; Miscellaneous arc devices *Physica* 82C, 1976.
- [ref 28] Carvalho, M.G., Farias T.L. ; *Modelling of Heat Transfer in Radiating and Combusting Systems* ; Institution of Chemical Engineers, Trans Ichem E, vol. 76, part A, pp 175-184, 1998
- [ref 29] Kim, C., Lior, N. ; *Easily Computable Good Approximation for Spectral Radiatives Properties of Particle-gas Components and Mixture in Pulverized Coal Combustors* ; Fuel, vol. 74, no. 12, pp 1892-1902, 1995
- [ref 30] Flamant, G. ; *Propriétés radiatives des suies et noirs de carbone* ; Rapport interne, IMP-CNRS Odeillo, août 2000
- [ref 31] Isenker M.F., Chen H.Y., Penner J.E. ; *Optical Scattering and Absorption by Branched Chains of Aerosols* ; Applied Optics, vol. 28, pp 3083-3091, 1989
- [ref 32] Kumar, S., Tien, C.L.; *Effective Diameter of Agglomerates for Radiative Extinction and Scattering* ; Combust. Sci. And Tech., vol. 66, pp 199-216, 1989
- [ref 33] Variot B. ; *Modélisation des transferts thermiques par rayonnement dans les systèmes gaz-solide à haute température* ; Thèse Science de l'ingénieur, U. Perpignan, 1993
- [ref 34] Fiveland W.A. ; *Discrete Ordinate Methods for Radiative Heat Transfer in Isotropically Scattering Media* ; 23rd National Heat Transfer Conference, Denver, ASME HTD, vol. 49, 1985
- [ref 35] Viskanta, R., Menguc, M. P. , *Radiation and Heat Transfer in Combustion System* ; Prog. Energy Combust. Sci., vol. 13, pp 97-160, 1987
- [ref 36] Brewster, M.Q. ; *Thermal Radiative Transfer and Properties* ; Wiley Interscience, New York, 1992
- [ref 37] Khan, I.M., Greeves, G. ; *A Method for Calculation the Formation and Combustion of Soot in Diesel Engines* ; N.H. Afgan and J.M. Beer Editors, Heat Transfer in Flames, chapter 25, Scripta Washington DC, 1974

[ref 38] Billaud F., Baronnet F., Freund E., Busson C., Weill J. ; *Thermal Decomposition of Methane, Bibliographic Study and Proposal of a Mechanism* ; Revue de l'Institut Français du Pétrole, vol. 44, no 6, novembre-décembre, 1989.

3.7 Mesures et diagnostics

Nous présentons ci-dessous les principales mesures et diagnostics qui ont été réalisées sur le procédé plasma au cours de ces recherches. Pour une présentation détaillée des mesures mises en œuvre, on se référera à [ref 39].

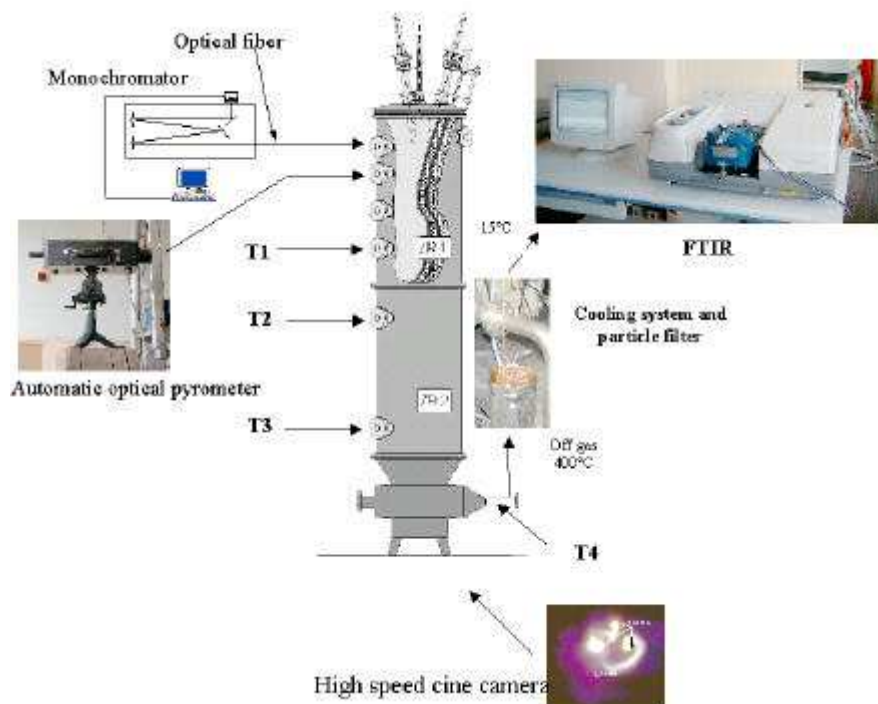


Figure 52 : Schéma des principales mesures et diagnostics

3.7.1 Bilans de puissances

Puissance électrique : la puissance électrique dissipée dans le réacteur par le plasma est mesurée à l'aide d'un analyseur triphasé de type Voltech, PM 300. Outre la puissance efficace, cet analyseur permet la mesure des grandeurs électriques suivantes : Tensions et courants de chaque phase, puissance réactive, $\cos \phi$, fréquence, mesure des principaux harmoniques.

Pertes aux parois : L'essentiel du réacteur est constitué de doubles parois refroidies par eau. Le calcul de la puissance dissipée dans les différentes zones du réacteur est mesuré par calorimétrie.

Gaz de sortie : La mesure de l'enthalpie des gaz en sortie de réacteur permet un « bouclage » des bilans

3.7.2 Analyse du mouvement des arcs par caméra rapide

Des Films par caméra rapide ont été réalisés grâce à l'aimable et précieuse contribution de la Société Européenne de Propulsion (B. Porquerel). Les prises de vues, qui ont été réalisées à l'aide d'un miroir par le bas du réacteur (*cendrier*), représentent une projection axiale des arcs. Les caractéristiques de la caméra utilisée et les prises de vue sont données dans le tableau ci-après :

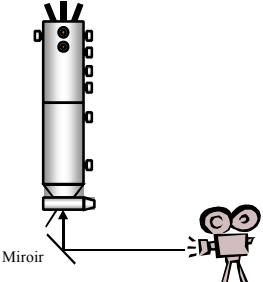
Modèle	Nec	
Films	400 ASA	
Durée des films	2 secondes	
Vitesse d'enregistrement	7000 images par seconde	
Temps d'exposition	20 μ s	
Filtres optiques	2 de densité neutre 0,9 et 0,7	

Tableau 14 : Caractéristiques techniques de la caméra rapide et prises de vue

3.7.3 Analyse des gaz par chromatographie

La composition des gaz en sortie de réacteur est analysée par chromatographie. L'appareillage utilisé est un Chromatographe en Phase Gazeuse "Hewlett Packard H.P. 5890 Série II". Le traitement des données est effectué par un Intégrateur-Calculateur "Hewlett Packard H.P. 3395 B". Les conditions opératoires sont répertoriées dans le Tableau 15.

Paramètres	Packard H.P. 5890 Série II
Gaz Vecteur	Hélium = 30 ml/min à ± 1 %
Gaz de référence TCD	Hélium = 15 ml/min à ± 1 %
Colonne	6 FT PORAPAK N 80/100 (HP) 19 006 - 80 080 Gr 3.1
Température du four	80 °C Isotherme
Température de l'injecteur	110 °C Isotherme
Température du détecteur	110 °C Isotherme
Détecteur	A variation de Conductibilité Thermique (T.C.D.) en sensibilité basse (Low).
Seringue	Hamilton 10 - 200 μ l
Volume des échantillons	200 μ l

Tableau 15 : Conditions opératoires des analyses par chromatographie en phase gazeuse

Les principales espèces mesurées par chromatographie sont les suivantes : CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, N₂, Ar, H₂, He.

3.7.4 Mesures de températures

Plusieurs types de pyromètres ont été utilisés au cours de ces recherches . Les deux pyromètres suivants, dont les caractéristiques sont données ci-après ont été spécialement développés par l'I.M.P. - C.N.R.S.

3.7.4.1 *Pyromètre optique monochromatique (MoP)*

Les mesures réalisées à l'aide de ce pyromètre ont notamment permis de réaliser des mesures de température de luminance en bout d'électrode et d'analyser les variations dues à la fréquence du courant alternatif. Les principales caractéristiques de cet appareil sont données dans le Tableau 16.

Paramètres	MoP
Gamme de température	800 - 3300 K
Longueur d'onde	0,8 μm
Erreur instrumentale	1 %
Distance Focale	150 mm
Résolution spatiale	400, μm
Temps d'acquisition	50 μs
Longueur de la fibre optique	1 m

Tableau 16 : Caractéristiques techniques du pyromètre optique monochromatique.

3.7.4.2 *Pyromètre optique multi-longueurs d'onde (MWP)*

Les mesures de températures de luminance le long de la paroi interne du réacteur ont été réalisées à l'aide de ce pyromètre. Les mesures sont réalisées à travers les différents hublots répartis axialement le long du réacteur. Les principales caractéristiques techniques de ce pyromètre sont répertoriées dans le Tableau 17.

Paramètres	MWP
Gamme de température	1300 – 2800 K
Gamme de longueur d'onde	1 - 1,573 μm
Erreur instrumentale	1 %
Distance Focale	700 mm
Nombre de photodiodes	12
Résolution spatiale	4 mm
Temps d'acquisition / photodiode	50 μs
Longueur de la fibre optique	10 m

Tableau 17 : Caractéristiques techniques du pyromètre optique multi-longueurs d'onde

3.7.4.3 Mesure de températures dans l'écoulement

Parallèlement, des mesures de températures à l'intérieur du réacteur ont été réalisées simultanément à quatre positions axiales par rapport au haut du réacteur :

- (1) 0.7 m par pyrométrie optique en visant à travers un trou borgne réalisé dans un barreau en graphite immergé dans l'écoulement, (Température T_1), ce pyromètre est équipé d'un filtre centré à $\lambda = 0.65 \mu\text{m}$;
- (2) 1.18 m par un thermocouple de type R (Température T_2);
- (3) 1.77 m par un thermocouple de type K (Température T_3) ;
- (4) à environ 2.5 m, en sortie du réacteur par un thermocouple de type K (Température T_4).

Les trois premières mesures étant réalisées sur l'axe du réacteur.

3.7.4.4 Mesures par spectroscopie d'émission

Des mesures par spectroscopie d'émission ont été réalisées à l'aide d'un banc complet développé au CNRS par Badie (Figure 53). L'objectif de ces analyses est d'évaluer, de manière non intrusive, la température de l'écoulement de plasma thermique.

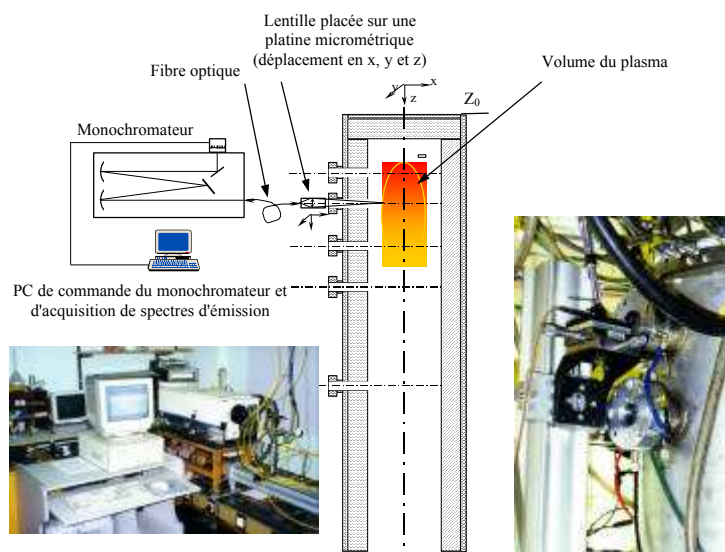


Figure 53 : banc de mesure par spectroscopie d'émission

Le rayonnement émis par le plasma est analysée au moyen d'un monochromateur de distance focale de 600 mm et équipé d'un réseau plan de 1200 lignes/mm. Le détecteur est composé d'une matrice de 1024x256 photodiodes. Ce dispositif permet une analyse quasi-instantanée sur un domaine spectral de l'ordre de 30 nm. La résolution spectrale est de 0,029 nm par photodiode. Une exploration axiale du plasma a été menée au moyen d'un dispositif optique composé :

- d'une lentille : distance focale ; 19 mm, diamètre ; 12,7 mm,
- d'une fibre optique : en silice-silice, diamètre utile : 200 μm , longueur : 20 m,
- d'une platine micrométrique permettant des déplacements de 25 mm suivant les axes x et y, et un déplacement de 1 mètre suivant l'axe z.

Le volume intégré par la fibre est perpendiculaire à l'axe z et centré sur cet axe. Ce volume peut être assimilé à un cylindre de 4 mm de diamètre et de 280 mm de longueur. Le monochromateur est piloté par un micro-ordinateur de type PC équipé d'une carte d'acquisition et d'un logiciel de traitement de spectres. Les temps d'acquisition peuvent varier de 0,01 s à 5 s suivant l'intensité du signal. Les mesures sont principalement basées sur l'analyse des deux bandes suivantes :

Bande moléculaire C_2 (système de Swan) : la bande (0,0) de la transition ($d^3\pi_g, v' = 0$) \leftarrow ($a^3\pi_u, v'' = 0$) de la molécule C_2 est classiquement utilisée pour fournir une bonne évaluation de la température rotationnelle dans un plasma thermique [ref 40] et [ref 41].

Analyse de la raie d'émission H_β (486,1 nm) de l'hydrogène atomique : l'effet Stark est l'une des principales causes d'élargissement et de déplacement des raies d'émission dans les plasmas thermiques. Les élargissements qu'il induit sont, généralement, utilisés pour déterminer la densité électronique dans ces milieux. La raie H_β (486,1 nm) de l'hydrogène atomique qui a fait l'objet de nombreuses études [ref 42], [ref 43] et [ref 44], permet les mesures les plus précises.

3.7.5 Références bibliographiques

[ref 39] Fabry, F., Etude d'un procédé plasma pour la synthèse de noirs de carbone structurés par pyrolyse d'hydrocarbures à haute température et caractérisation des produits. Thèse de Doctorat de l'Université de Perpignan, soutenue le 6 juillet 1999.

[ref 40] Bousrih, S., Ershov-Pavlov, E., Megy, S. and Baronnet, J.M., Hydrogen/Argon plasma jet with methane addition, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.15, N° 2, pp. 333-351, 1995

[ref 41] Pellerin, S., Musiol, K., Pokrzywka, B., Cormier, J.M. and Chapelle, J., Thermal condition control of an arc plasma CF_4 reactor : Swan band spectrum for temperature measurements, High Temp. Material Processes, Vol. 1, pp. 273-285, 1997.

[ref 42] Griem, H. R., Spectral Line Broadening by plasmas, Pure and Applied Physics, Vol. 39, Academic Press, New York, ISBN 0-12-302850-7, 1974.

[ref 43] Helbig, V. and Nick, K.P., Investigation of the Stark broadening of Balmer beta, J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol.14, pp. 3573-3583, 1981.

[ref 44] Badie, J.M., Billou, E. et Vallbona, G., Mesures du déplacement de la raie 703 nm de l'argon : application à la détermination de la densité électronique dans un plasma d'argon, Revue Phys. Appl., Vol.25, pp. 527-533, Juin 1990.

IV

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

4 Publications

4.1 Publications dans des revues avec comité de lecture

G. OLALDE, D. GAUTHIER, A. VIALARON, L. FULCHERI, Nouveau Système Solaire pour la Thermolyse de l'eau à Haut Rendement Energétique, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 302, Série II, n° 20, 1986.

M. BADIE, E. BILLOU, L. FULCHERI, G. OLALDE, Caractérisation d'une Source Plasma à Superposition de Puissance, Entropie, N° 146-147, 1989, pp 15-21.

L. FULCHERI, G. OLALDE, J.M. BADIE, Fusion de Matériaux Réfractaires dans un Réacteur Plasma à Superposition de Puissance, Entropie, N° 146-147, 1989, pp 22-28.

L. FULCHERI, Y. SCHWOB, From Methane to Hydrogen, Carbon Black and,...Water, International Journal of Hydrogen Energy, vol 20, N° 3, pp. 197-202, 1995.

L. FULCHERI, Y. SCHWOB, Comparison between two Carbon Nanostructures Furnace and Acetylene Blacks, High Temp. Chem. Processes 3, 1994, 575-583.

L. FULCHERI, Y. SCHWOB, G. FLAMANT, Comparison between New Carbon Nanostructures Produced by Plasma with Industrial Carbon Black Grades, J. Phys. III, France 7 (1997), 491-503.

B. RAVARY, L. FULCHERI, G. FLAMANT, F. FABRY, Analysis of a 3-Phase AC Plasma Process, Journal of High Temperature Material Processes, 2 (1998) 245-260.

B. RAVARY, L. FULCHERI, J.A. BAKKEN, G. FLAMANT, F. FABRY, Influence of the Electromagnetic Forces on Momentum and Heat Transfer in a 3-Phase AC Plasma Reactor, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol 19, No. 1, 1999, pp 69-89.

L. FULCHERI, Y. SCHWOB, F. FABRY, G. FLAMANT, L.F.P. CHIBANTE, D. LAPLAZE, Fullerene Production in a 3 - Phase AC Plasma Process, Carbon 38 (2000) N°5, pp 797-803.

F. FABRY, G. FLAMANT, L.FULCHERI, Carbon Black processing by thermal plasma. Analysis of the particle formation mechanism, Chem. Eng. Science 56 (2001) 2123-2132.

L. FULCHERI, N. PROBST, G. FLAMANT, F. FABRY, E. GRIVEI, X. BOURRAT, Plasma processing: a step towards the production of new grades of carbon black, Carbon 40 (2002) 169-176.

4.2 Conférences invité

L. FULCHERI, New 3-Phase AC Plasma Pilot for Carbon Black Production from Hydrocarbons. Intertech Conferences, Carbon Black World 96, 4-6 March 1996, Nice France.

L. FULCHERI, Plasma Blacks, Outlook for the production of special Blacks for New Market Applications,. Intertech Conferences, Carbon Black World 97, 19-21 March 1997, San Antonio Texas.

L. FULCHERI, Plasma Technology for Carbon Black Production, Intertech Conferences, Carbon Black World 99, 19-21 April 1999, Padova, Italy.

L. FULCHERI, Plasma processing: a step towards the production of new grades of carbon black, Third international conference on carbon black mulhouse, October 25-26, 2000.

L. FULCHERI, Plasma processing: a step towards the production of new grades of carbon black, Intertech Conferences, Carbon Black World 2000, Nov 29-Dec 1, 2000, San Antonio, Texas.

4.3 Congrès avec actes

L. FULCHERI, G. OLALDE, Etude des Transferts Thermiques avec Changement de Phase dans un Milieu Poreux soumis à une Source Plasma, SFT 87, Châtenay Malabry, pp 37.1-37.7.

L. FULCHERI, R. DELMAS, G. OLALDE, G. VALLBONA, Caractérisation et Analyse du Comportement Thermique d'un Réacteur Centrifuge à Source Plasma, GFGP, Nancy 1987, Vol 1-1987 - 4, pp 165-170.

D. GAUTHIER, G. OLALDE, A. VIALARON, L. FULCHERI, Advanced Reactor for Hydrogen Production by Water Thermolysis, Second Int. Symp. On Hydrogen Produced From Renewable Energy, Oct 22-24, 1985, Cocoa Beach, Florida.

G. OLALDE, D. GAUTHIER, , A. VIALARON, L. FULCHERI, New Solar System for Water Thermolysis with a high Energetic Yield, Intersol 85, June 23-29, 1985, Montreal, Canada.

L. FULCHERI, G. OLALDE, Analysis of the Heat Transfer with Phase Change in a Porous Medium Submitted to a Plasma Source, High-Temperature Dust-Laden Jets in the Processes of Treatment of Powder Materials, Sep. 6-10, 1988, Novosibirsk-Akademgorodok, URRS.

L. FULCHERI, Y. SCHWOB, B. VARIOT, G. FLAMANT, J.M. BADIE, G. VALLBONA, F. FISCHER, F. KASSABJI, J. SAINT-JUST, A 3-Phase AC Plasma Process for Carbon Black Production from Methane, Thermal Plasma Processes, 19-21 Sept. 94, Aachem Germany, VDI BERICHT NR 1166, pp 525-532, 1995.

L. FULCHERI, G. FLAMANT, B. VARIOT, B. RAVARY, J.M. BADIE, Characterization of a 3-phase AC plasma reactor for carbon black synthesis from natural gas, ISPC 12, August 21-25 1995, Minneapolis, MINNESOTA USA, vol III, pp 1159 - 1164.

B. RAVARY, L. FULCHERI, F. FABRY, G. FLAMANT, Influence of the arc motion on the hydrodynamic flow in a 3-phase AC plasma reactor, XXIII ICPIG, 17-22 July 1997, Toulouse, France, II-124-II-125.

L. FULCHERI, G. FLAMANT, B. RAVARY, F. FABRY, L. MENARD, Characterization of a 3-phase AC Plasma Process, TPP4, July 15-18, 1996, Athens, Greece, Progress in Plasma Processing of Materials, Proceedings of the Fourth International Thermal Plasma Processes Conference, Editor P. FAUCHAIS, Limoges, France, pp 93-100.

F. FABRY, L. FULCHERI, G. FLAMANT, J.M. BADIE, B. RAVARY, J.Y. PEROY, F. FISCHER, J. SAINT-JUST, F. KASSABJI, Heat and Mass Balance on a Pilot Plasma Reactor for Carbon Compound Synthesis from Hydrocarbons, TPP4, July 15-18, 1996, Athens, Greece, Progress in Plasma Processing of Materials, Proceedings of the Fourth International Thermal Plasma Processes Conference, Editor P. FAUCHAIS, Limoges, France pp 317-324.

F. FABRY, G. FLAMANT, B. RAVARY, L. FULCHERI, Progress in the analysis of the 3-phase AC plasma reactor for Carbon Black Production, ISPC 13, August 18-22, 1997, Beijing - China, Vol. IV, pp 1925-1930.

B. RAVARY, L. FULCHERI, F. FABRY, G. FLAMANT, Analysis of the behavior of the arcs in a three-phase AC plasma reactor, ISPC 13, August 18-22, 1997, Beijing - China, Vol IV, pp 219-224.

F. FABRY, G. FLAMANT, J.M. BADIE, J.Y. PEROY, L. FULCHERI, B. RAVARY, Etude d'un Procédé Plasma pour la synthèse de carbones structurés par pyrolyse d'hydrocarbures à haute température, GFPG 6, 24-26 Sept. 97, Paris - France, Vol 11, N 58, 1997, pp 13-18.

F. FABRY, B. RAVARY, P. BERTRAND, J.M. BADIE, L. FULCHERI, G. FLAMANT, I. SMUROV, Temperature distribution in a plasma reactor for carbon black production, TPP5, July 13-16, 1998, St. Petersburg, Russia, Progress in Plasma Processing of Materials, Proceedings of the Fifth International Thermal Plasma Processes Conference, Editor P. FAUCHAIS, Limoges, France pp 577-582.

F. FABRY, L. FULCHERI, G. FLAMANT, J.M. BADIE, R. BERJOAN, F. FISCHER, Plasma carbon black, a new carbon nanostructure, ECCE2-GFPG 7 Montpellier, October 5-7, 1999, Publication CD-Rom N° 09300004.

L. FULCHERI, G. FLAMANT, F. FABRY, N. PROBST, E. GRIVEI, C. CHAPMAN, F. FISCHER, Advance in the 3-phase plasma technology for the production of carbon black and hydrogen, ISPC 14, August 2-6, 1999, Prague-Czech Republic, vol. IV, pp 2161-2166.

B. RAVARY, T. BERGSTROM, L. FULCHERI, J.A. BAKKEN, Numerical simulation of submicron particles in a plasma reactor, ISPC 14, August 2-6, 1999, Prague-Czech Republic, vol. IV, pp 2271-2276.

I. DEME, L. FULCHERI, G. FLAMANT, F. FABRY, Hydrodynamic modeling of a plasma reactor for production of carbon nanostructures. Influence of the absorption coefficient on the heat transfer, TPP6, May 30-June 3, 2000, Srasbourg, France, Progress in Plasma Processing of Materials, Proceedings of the Sixth International Thermal Plasma Processes Conference, Editor P. FAUCHAIS, Limoges, France pp 389-394.

I. DEME, L. FULCHERI, G. FLAMANT, F. FABRY, Hydrodynamic modeling of a plasma process for carbon black production. Influence of carbon soot on the heat and mass transfer. ISPC 15, July 9-13 2001, ORLEANS FRANCE, vol post deadline papers, pp 3181-3186.

N. PROBST, L. FULCHERI, E. GRIVEI, F. FABRY, G. FLAMANT, X. BOURRAT, Quality and performance of Carbon Blacks from Plasma Process, American Chemical Society, Cleveland Ohio, October 16-19, 2001.

E. GRIVEI, N. PROBST, F. FABRY, L. FULCHERI, T. GRUENBERGER, J. GONZALEZ-AGUILAR, G. FLAMANT, H. OKUN, J-C. CHARLIER, X. BOURRAT, Noirs de carbone, fullerenes et nanotubes par un procédé plasma, GFEC 2002, 25-28 Mars 2002, AUTRANS.

J. GONZALEZ-AGUILAR, I. DEME, L. FULCHERI, T. M. GRUENBERGER, B. RAVARY, 3D Modelling of Carbon Black Formation and Particle Radiation during Methane Cracking 3-phase Plasma Processing, E-EMRS, TPP7, Strasbourg 2002.

B. RAVARY, J. A. BAKKEN, L. FULCHERI, J. GONZALEZ-AGUILAR, CFD modelling of a plasma reactor for production of nano-sized carbon materials, E-MRES, TPP7, Strasbourg 2002.

S. ABANADES, J.M. BADIE, G. FLAMANT, L. FULCHERI, J. GONZALEZ-AGUILAR, T.M. GRUENBERGER, On -line temperature measurement in a plasma reactor for Fullerenes Synthesis, E-MRES, TPP7, Strasbourg 2002.

D. LANGOHR, S. BERTHON, L. FULCHERI, P. ACHARD, New forms for nanostructured carbon materials for hydrogen storage, WHEC 2002, MONTREAL

T. M. GRUENBERGER, J. GONZALEZ-AGUILAR, L. FULCHERI, F. FABRY, E. GRIVEI, N. PROBST, G. FLAMANT and J.-C. CHARLIER, Continuous Production of Fullerenes and Other Carbon Nanomaterials on a Semi-Industrial Scale using Plasma Technology, KIRCHBERG 2002.

4.4 Brevets

Y. SCHWOB, L. FULCHERI, P. WILLEMEZ, F. FISCHER, Procédé pour la fabrication de suies carbonées à microstructures définies, BF 9301554 du 05/02/1993. **Extension mondiale.**

Y. SCHWOB, L. FULCHERI, G. FLAMANT, Procédé pour la Fabrication de Carbone 60, BF 97 07 011. **Extension Mondiale.**

N. PROBST, L. FULCHERI, et al. Device and method for converting carbon containing feedstock into carbon containing materials, having a defined nanostructure. PCT / EP01 / 10835. **Extension mondiale.**

**COPIE DE 4 PUBLICATIONS
REPRESENTATIVES DES
TRAVAUX**